



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**ANALÝZA POKROČILÝCH MATERIÁLŮ A STRUKTUR
METODOU SIMS**

ANALYSIS OF ADVANCED MATERIALS AND STRUCTURES BY SIMS METHOD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Radek Holeňák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Bábor, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Radek Holeňák**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Petr Bábor, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Analýza pokročilých materiálů a struktur metodou SIMS

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Pokročilé keramické materiály dosahují svých unikátních vlastností, jako je vysoká pevnost, tepelná odolnost a chemická stálost, díky kombinaci pevnosti chemických vazeb a mikrostruktury. Chemické složení je dáno zejména čistotou počátečních práškových materiálů. Mikrostruktura je na druhé straně zejména odrazem zvolené metody a podmínek slinování keramického materiálu. Tato práce se bude zabývat analýzou chemického složení v návaznosti na mikrostrukturu slinutých keramik tak, aby přispěla k pochopení chování těchto pokročilých keramických materiálů.

Kromě výše uvedeného se práce bude rovněž zabývat analýzou dalších materiálů využívaných v polovodičovém průmyslu, jako jsou různé slitiny a polovodiče, či struktury jimi tvořené. Práce bude zaměřena na optimalizaci parametrů těchto analýz a vývoj sofistikovaných přístupů při vyhodnocování měřených dat.

Cíle bakalářské práce:

1. Pomocí literární rešerše shrnout možnosti analýzy metodou SIMS zejména v oblasti keramických materiálů.
2. Experimentálně ověřit možnosti SIMS chemické analýzy vybraných keramických materiálů v návaznosti na jejich mikrostrukturu.
3. Provést analýzu slitin (AlCu, AlSi apod.) a dalších struktur používaných v polovodičovém průmyslu metodou SIMS včetně vývoje sofistikovaných metod zpracování měřených dat.

Seznam literatury:

S. Carter, A. Fisher, R. Garcia, B. Gibson, S. Lancaster, J. Marshallf, I. Whiteside, Atomic spectrometry update. Review of advances in the analysis of metals, chemicals and functional materials, J Anal Atom Spectrom 30(11) (2015) 2249-2294

T. Sui, B.H. Song, J. Dluhos, L. Lu, A.M. Korsunsky, Nanoscale chemical mapping of Li-ion battery cathode material by FIB-SEM and TOE-SIMS multi-modal microscopy, Nano Energy 17 (2015) 254-260.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá studiem pokročilých materiálů metodou SIMS a možnostem kvantitativní analýzy pomocí dat získaných z měření. Byla provedena chemická analýza povrchu keramiky s cílem optimalizace podmínek měření. Zbytek práce využívá datový výstup z měření pro popsání vnitřní mikrostruktury materiálu. Pomocí sofistikovaných metod jsou lokalizovány a popsány Si precipitáty ve vrstvě AlSi a ověřena formace fáze MgAl_2O_4 ve vzorcích keramiky. Dosažení všech stanovených cílů odhaluje potenciál metody SIMS a především možnosti ve zpracování datového výstupu z měření.

KLÍČOVÁ SLOVA

SIMS, datový výstup, Si precipitáty, MgAl_2O_4 spinel, kvantitativní analýza

ABSTRACT

Bachelor theasis deals with the study of advanced materials by SIMS method and the possibilities of kvantitative analysis using maesured data. Chemical analysis of the ceramic surface in order to optimize the measurement conditions was performed. The rest of the work uses the data output from the measurement to describe the internal microstructure of the material. Using sophisticated methods, Si precipitates in the AlSi layer are localized and described, and the formation of the MgAl_2O_4 phase in ceramic samples is confirmed. Achieving all the set goals reveals the potential of the SIMS method and, above all, the possibility of processing the data output from the measurements.

KEYWORDS

SIMS, data output, Si precipitates, MgAl_2O_4 spinel, kvantitative analysis

HOLEŇÁK, Radek *Analýza pokročilých materiálů a struktur metodou SIMS*: bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojíního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2017. 44 s. Vedoucí práce Ing. Petr Bábora, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Analýza pokročilých materiálů a struktur metodou SIMS“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Brno

.....

(podpis autora)

Poděkování

Děkuji Ing. Petru Báborovi, Ph.D. za vedení této bakalářské práce a povzbuzující kolegiální přístup. Velké poděkování patří Ing. Michalu Potočkovi, Ph.D., který se stal mým mentorem a obětoval mi spoustu svého času. Rovněž bych rád poděkoval Doc. Ing. Davidu Salamonovi, Ph.D. za poskytnutí vzorků pro analýzu a cenné konzultace. Svě rodině, kamarádům a kolegům spolužákům děkuji za podporu a pochopení.

Analýzy vzorků byly provedeny ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT a hrazeny z projektu CEITEC - Open access LM2011020 a projektu Výzkum a vývoj nových technologií výroby bipolárního tranzistoru s izolovaným hradlem - TH01010419 řešeného ve spolupráci s firmou On Semiconductor a financovaného TA ČR.

Radek Holeňák

OBSAH

1	Úvod	1
2	Chemická analýza pomocí iontů	3
2.1	Hmotnostní spektrometrie a látka	3
2.2	Interakce iontů s pevnou látkou	3
2.2.1	Srážkový model a odprašování	4
2.2.2	Výtěžek sekundárních iontů	6
3	TOF-SIMS	9
3.1	Analyzátor doby letu (TOF)	9
3.2	Experimentální uspořádání zařízení SIMS	11
3.2.1	Vakuum	11
3.2.2	Zdroj primárních iontů a detekce	11
3.3	Sběr a zpracování dat	13
3.3.1	Hmotnostní spektrum	14
3.3.2	Hloubkový profil	14
3.3.3	2D a 3D zobrazování	14
3.3.4	Datový export	15
4	Pokročilé materiály a keramika	17
4.1	Keramické materiály	17
4.1.1	Slinování	17
4.1.2	SIMS při studiu keramik	19
4.2	Polovodičové vrstvy	19
5	Měření a kvantitativní analýza	21
5.1	Analýza vzorků keramiky	21
5.1.1	Volba podmínek	22
5.1.2	Povrchová analýza	22
5.1.3	Shrnutí	24
5.2	Precipitace křemíku	25
5.2.1	Zpracování dat	25
5.2.2	Růst precipitátů	28
5.2.3	Shrnutí	30
5.3	Spinel $MgAl_2O_4$	30
5.3.1	Měření vzorků metodou SIMS	31
5.3.2	Zpracování dat	32
5.3.3	Shrnutí	38

6 Závěr	39
Literatura	41
7 Přílohy	45
7.1 CD	45

1 ÚVOD

Technický pokrok byl již od pradávna spojen s nalézáním nových materiálů, schopností je modifikovat a vhodně aplikovat. Jejich podstata a vnitřní struktura ovšem nebyly dlouho známy. K největšímu zlomu došlo na přelomu 19. a 20. století, kdy byla objevena struktura atomu, vybudována kvantová teorie a započalo rozsáhlé studium látek. Druhá polovina 20. století potom dala vzniknout metodám pro analýzu a charakterizaci materiálů jako například metodě SIMS. Ta umožňuje rozpoznat chemické složení materiálu na základě analýzy vyražených částic z dané oblasti.

Tato bakalářská práce se věnuje analýze pokročilých materiálů metodou SIMS a možnostem zpracování datového výstupu z měření. Převážně grafický výstup, zprostředkovaný softwarem zařízení, je pro většinu aplikací naprosto dostačující. Ukazuje se ale, že naměřená data mohou ukrývat spoustu dalších cenných informací. K jejich odhalení by měly být nalezeny vhodné softwary a navrženy sofistikované postupy.

První dvě kapitoly vysvětlují princip metody SIMS a způsob zkoumání látky. Další kapitola se věnuje materiálům, na kterých samotná analýza proběhla. Praktická část je dále rozdělena do tří sekcí. Tou první je analýza vzorku keramiky, s cílem určit chemické složení povrchu. Ostatní dvě se zabývají vyhodnocením dat z hloubkové měření. Jejich cílem je u vzorků lokalizovat a kvantitativně popsat objekty vyskytující se v objemu materiálu. V jednom případě se jedná o Si precipitáty, v druhém o neznámé fáze na bázi hořčíku.

2 CHEMICKÁ ANALÝZA POMOCÍ IONTŮ

Obsahem první kapitoly je vysvětlení základních pojmů okolo zkoumání hmoty, nastínění známých skutečností a vybudování potřebného fyzikálního základu pro uchopení dané problematiky. Veškeré informace byly čerpány z knihy [1].

2.1 Hmotnostní spektrometrie a látka

Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (dále jen SIMS¹) je jedna z více technik chemické analýzy. Chemickou analýzou je myšlen proces nalezení chemických komponent (prvků či molekul), ze kterých je pozorovaný materiál složen.

SIMS patří do skupiny hmotnostní spektrometrie aplikovatelné na pevné látky. Většina jiných technik pro chemickou analýzu vyžaduje vzorek v tekuté či plynné fázi [2]. Hmotnostní spektrometrie rozeznává jednotlivé prvky a molekuly na základě poměru jejich hmotnosti a náboje. Hmotnost je dána počtem nukleonů (protony + neutrony) v atomu. O výsledném náboji potom rozhoduje počet elektronů.

SIMS zkoumá pevnou látku pomocí soustředěného svazku urychlených iontů dopadajících na její povrch. Tyto ionty, označovány jako *primární ionty*, reagují s povrchem vzorku a způsobí vyražení částic. U malého procenta vyraženého objemu dochází k ionizaci a vytvoření tzv. *sekundárních iontů*. Ty jsou dále extrahovány a urychleny směrem k hmotnostnímu spektrometru.

2.2 Interakce iontů s pevnou látkou

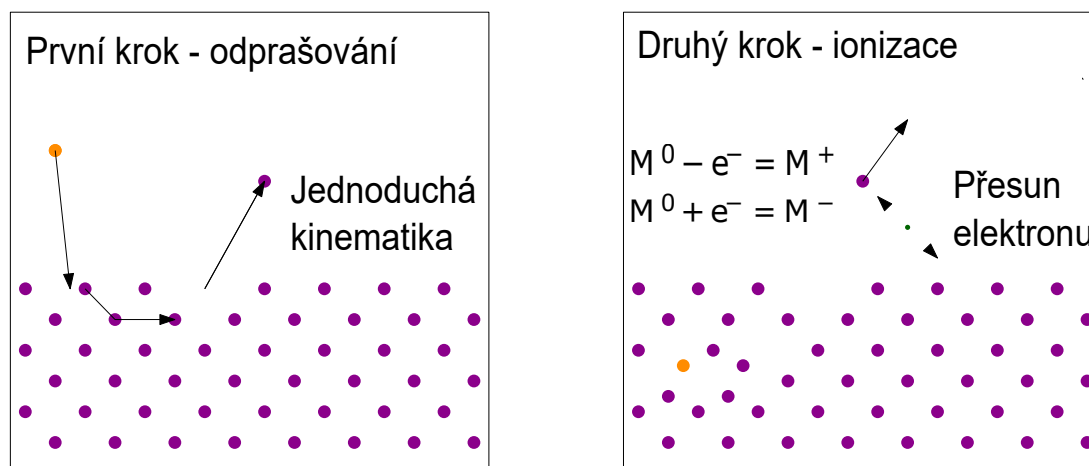
Provedení analýzy je možné na základě pochopení a nastavení optimálních analytických podmínek:

- Je to především typ primárního iontového svazku. Ionty nejčastěji používané pro SIMS jsou například O^- , O_2^+ , Cs^+ , Ga^+ , In^+ , Bi_n^+ , Ar_n^+ , C_{60}^+ , kde n je číslo od jedné až do několika tisíc.
- Energie primárního svazku (obvykle 0,1 keV - 60 keV).
- Typ (atomy nebo molekuly) a polarita měřených sekundárních iontů.
- Složení zkoumaného povrchu.
- Geometrie přístroje, t.j. úhel dopadu primárního svazku a typ hmotnostního filtru.
- Ostatní analytické podmínky jako kvalita vakua, znečištění povrchu, optické parametry soustavy, atd.

¹Secondary Ion Mass Spectrometry

2.2.1 Srážkový model a odprašování

Pozorovaný signál (množství vyražených iontů) je vyvolán dopadem energetických primárních iontů na povrch substrátu. Pro popis mechanismu tvorby sekundárních iontů existují různé modely. Nejčastěji přijatým principem vzniku tohoto signálu je tzv. *dvoukrokový proces*. Obrázek 2.1 schématicky ukazuje způsob vyražení jedné částice z povrchu a vznik iontu.

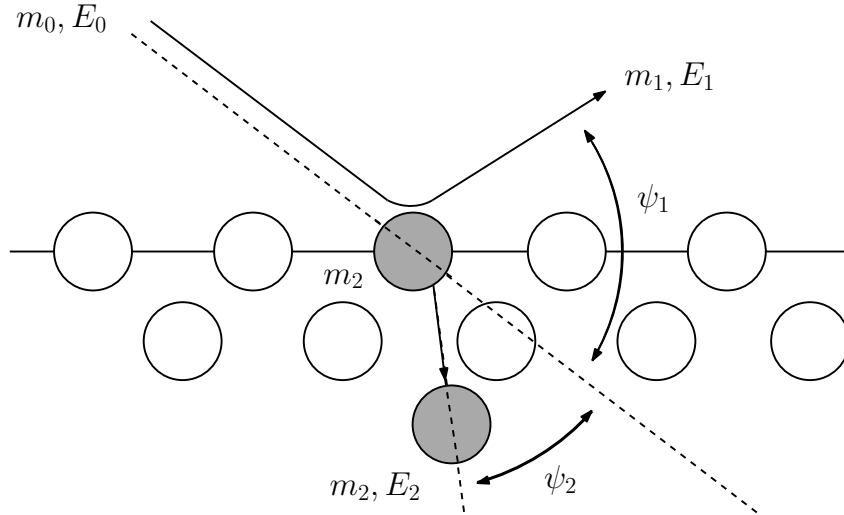


Obr. 2.1: Dvoukrokový proces tvorby sekundárního iontu. V prvním kroku je realizována klasická mechanická srážka vedoucí k vyražení atomu. V druhém kroku interaguje vyražená částice s povrchem a dochází k transportu elektronu. Převzato a upraveno z [1].

Principem odprašování je interakce dopadající částice s povrchem skrze předání energie. Energie může být přenesena kombinací *pružné srážky* a *nepružné srážky*.

O *pružné srážce* hovoříme v případě, kdy dopadající iont předá atomu, iontu, či molekule v pevné látce svoji energii ve formě hybnosti (kinetické odprašování). Výsledkem je vychýlení příchozího iontu z jeho původní trajektorie. Při *nepružné srážce* dochází k výměně energie mezi dopadajícím iontem a pevnou látkou skrze excitaci elektronů (potenciální odprašování). Tento proces nijak neovlivní dráhu primárního iontu. O realizaci jednoho, či druhého typu srážky rozhoduje *účinný průřez*, přičemž nepružná srážka je častější pro vysoké energie (MeV).

Jestliže při kinetickém odprašování neuvažujeme excitaci, lze si srážky představit jako kulečnický na atomové úrovni. Valenční elektronové slupky reprezentují povrch kulečnickových koulí. Tento model, nazývaný *lineární kaskádový model*, je převládajícím typem odprašování. Srážková kaskáda je série mnoha srážek velkého počtu atomů, kde každou srážku lze pozorovat samostatně. Uvolnění vázaného atomu z povrchu nastane v případě, kdy během kaskádové srážky uvnitř látky dojde k přenosu dostatečného množství energie (hybnosti) ve správném směru.



Obr. 2.2: Schéma binární srážky. Převato a upraveno z [1].

Dopadem primárního iontu dojde k předání hybnosti atomu pevné látky a rozptylu původního iontu. Změnu energie původního iontu o hmotnosti m_1 dopadajícího s energií E_0 na atom o hmotnosti m_2 můžeme popsat newtonovskou mechanikou jako:

$$\frac{E_1}{E_0} = \left\{ \frac{\cos \psi_1 \pm [(m_2/m_1)^2 - \sin^2 \psi_1]^{\frac{1}{2}}}{[1 + (m_2/m_1)]} \right\}, \quad (2.1)$$

kde ψ_1 reprezentuje změnu trajektorie příchozího iontu (rozptylový úhel) a ψ_2 úhel vychýlení druhého účastníka srážky od původní trajektorie příchozího iontu (úhel skluzu). E_1 je energie dopadajícího iontu po srážce. Obdobně můžeme odvodit pohyb zasaženého atomu:

$$\frac{E_2}{E_0} = \cos^2 \psi_2 \left\{ \frac{[4(m_2/m_1)]}{[1 + (m_2/m_1)^2]} \right\}. \quad (2.2)$$

Tato binární srážka znázorněna na obrázku 2.2 vede k předání hybnosti do všech tří směrů \Rightarrow izotropie. Simulace tohoto modelu ukazují:

- Více než 90 % odprášené populace pochází z první monovrstvy.
- Energie emitované populace se pohybuje okolo poloviny povrchové vazebné energie.
- Úhlová distribuce odprášené populace míří ve směru normály k povrchu.

Celkový výtěžek z úplné lineární izotropické kaskádové srážky lze vyjádřit Sigmund-Thomsonovou rovnicí :

$$N(E)dE = \frac{E}{(E + E_b)^{3-2x}}, \quad (2.3)$$

kde $N(E)dE$ je výtěžek odprášených atomů v závislosti na energii, E_b povrchová vazebná energie a x hodnota reprezentující coulombovskou interakci ($x < 0,15$). Obvykle je výtěžek, vyvolaný dopadem jednoho iontu, označován jako *koeficient odprašování* a značí se Y .

Tento kaskádový lineární model je dobře aplikovatelný na malé atomární nebo molekulární ionty (O^- , O_2^+ , Ar^+ , Ga^+ , Cs^2 , Bi^+ , atd.). Je používán především pro pochopení makroskopických vlastností. Podrobný popis ostatních modelů je zpracován v [1].

Primární ionty, které uvízly ve struktuře materiálu, byly takzvaně *implantovány*. Ne všechna jejich energie ovšem způsobí vyražení jiné částice z povrchu. Část energie způsobí redistribuci materiálu (promíchání), lokální tání, vznik poruch a mnohé další efekty. Samotná přítomnost dopantů (implantovaných iontů) má také velký vliv na ionizaci vyražených částic.

2.2.2 Výtěžek sekundárních iontů

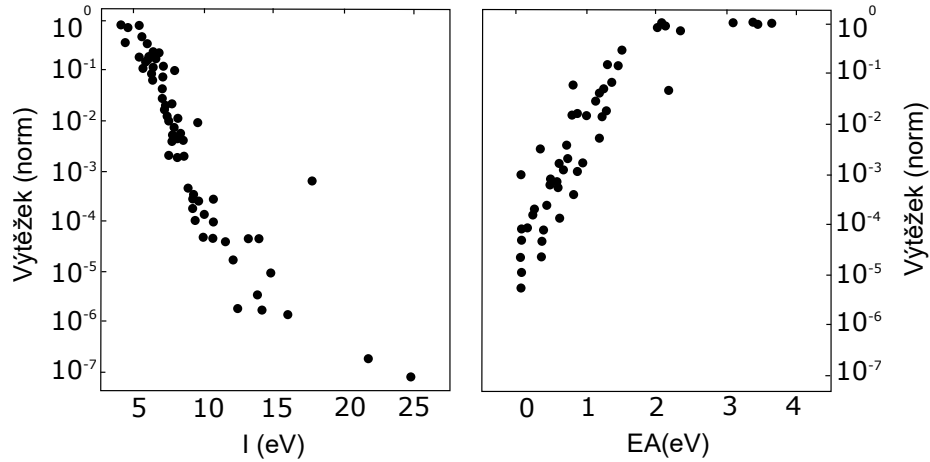
Pro kvantitativní analýzu je základní snahou získat informaci o koncentraci daného prvku ve zkoumané oblasti. Tato informace je ukryta v naměřeném proudu sekundárních iontů J_s^\pm (kladné i záporné ionty) a její nalezení s sebou nese mnohé obtíže.

Detekovaný proud sekundárních iontů v hmotnostním spektrometru je možné vyjádřit analyticky vztahem [3]:

$$J_s^\pm = J_p c Y \beta^\pm f, \quad (2.4)$$

kde J_p je proud primárních iontů, c je hledaná koncentrace prvku ve vzorku, Y je koeficient odprašování, β^\pm je výtěžek kladných a záporných sekundárních iontů a f je kolekční účinnost spektrometru. Proud primárních iontů lze snadno naměřit pomocí Faradayovy sondy a koeficient f je určen použitým spektrometrem. Zbylé parametry již nejsou tak jednoznačné. Koeficient, neboli výtěžek, odprašování Y je určen pouze na základě modelů (viz předchozí podsektce 2.2.1). Výtěžek sekundárních iontů β^\pm je odvozen ze vztahu mezi signálem sekundárních iontů (počet iontů dopadnutých na detektor) a odprášeným objemem. Pro jednotlivé prvky se liší až o šest řádů [4].

Schopnost atomu odevzdat či přijmout elektron je popsána ionizačním potenciálem I a elektronovou afinitou EA . Kladné ionty se s vyšší pravděpodobností generují z elektropozitivních prvků a záporné z elektronegativních prvků [4]. Graf 2.3 ukazuje výtěžek sekundárních iontů v závislosti na rostoucím ionizačním potenciálu a elektronové afinitě.



Obr. 2.3: Normovaný výtěžek a) pozitivně nabitých sekundárních iontů β^+ klesá s rostoucím ionizačním potenciálem I b) negativně nabitých sekundárních iontů β^- roste s rostoucí elektronovou afinitou EA [1].

Schopnost pevné látky odevzdat elektron je kolektivní vlastností všech atomů, které ji tvoří, a nazýváme ji výstupní práce (ϕ). Všechna atomů znamená ale i těch, které do materiálu implantujeme při procesu odprašování. Volba iontů primárního svazku má tedy přímý vliv na konečný výtěžek sekundárních iontů. Přítomnost cesia (odprašování ionty Cs^+) vede například ke snížení celkové výstupní práce a tedy ke zvýšení počtu dostupných elektronů. V případě použití kyslíku (O^- , O_2^+) již není tak jednoduché mluvit o výstupní práci, spíše o prostorovém efektu. Kyslík způsobí oxidaci povrchu za vzniku vazeb X-O. Dalším bombardováním je vazba zase přerušena. Kyslík si díky své vysoké elektronové afinitě ponechá záporný náboj a zbytek po odtržení zůstane kladný. Obrázek 2.4 ukazuje vhodnou volbu primárního svazku pro dosažení největší možné citlivosti u daných prvků.

Výtěžek sekundárních iontů β^\pm pozorovaný na obrázku 2.3 můžeme přibližně popsat exponenciálními průběhy:

$$\beta^+ \propto \exp(\phi - I), \quad (2.5)$$

$$\beta^- \propto \exp(EA - \phi). \quad (2.6)$$

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

3 TOF-SIMS

Kompatibilním zařízením pro metodu SIMS je přístroj od firmy IonTOF. Tato kapitola popisuje jeho funkci, základní součásti a informační výstup.

Metoda SIMS disponuje řadou výhod, kterých lze jen stěží dosáhnout jinými metodami. Mezi ty nejdůležitější patří:

- Nízký detekční limit - metoda umožňuje detekovat jednu částici z milionu.
- Vysoká citlivost - schopnost měřit malé rozdíly v koncentracích.
- Hmotnostní rozlišení - schopnost detekovat všechny prvky.
- Laterální a hloubkové rozlišení - schopnost odlišení signálu ze dvou blízkých míst v prostoru. Omezením je šířka svazku (spot size) a promíchávání materiálu (viz podsekcce 2.2.1).

Ze samotného principu metody SIMS plyne, že se jedná o destruktivní analýzu. V místě působení iontového svazku dochází k odstranění materiálu a vzniku kráteru.

3.1 Analyzátor doby letu (TOF)

TOF¹ je jedním ze tří základních typů hmotnostních spektrometrů. Jejich základní funkcí je rozeznávání analyzovaných iontů. Dalšíma dvěma jsou quadrupólový a magnetický spektrometr. Ty fungují na principu hmotnostního filtru. Pomocí elektrického a magnetického pole jsou v prostoru analyzátoru vytvořeny takové podmínky, že pouze částice s vhodnými parametry dokáže projít skrz a dopadnout na detektor. Tímto způsobem je potom proměřena co největší část hmotnostního spektra. Geometrie obou přístrojů s sebou ale nese omezení pro vyšší hmotnosti.

Metoda doby letu (schéma na obrázku 3.1) je principiálně velmi jednoduchá. Všem analyzovaným iontům je na krátké vzdálenosti pomocí rozdílu napětí (V) udělena kinetická energie (eEs):

$$\frac{mv^2}{2} = zeEs. \quad (3.1)$$

Lehčí ionty se díky tomu začnou pohybovat vyšší rychlostí. Na relativně dlouhé driftovací dráze (D) dojde k rozdělení prvků dle jejich hmotností. Na detektor s násobičem pak dopadnou jednotlivé prvky v různém čase t :

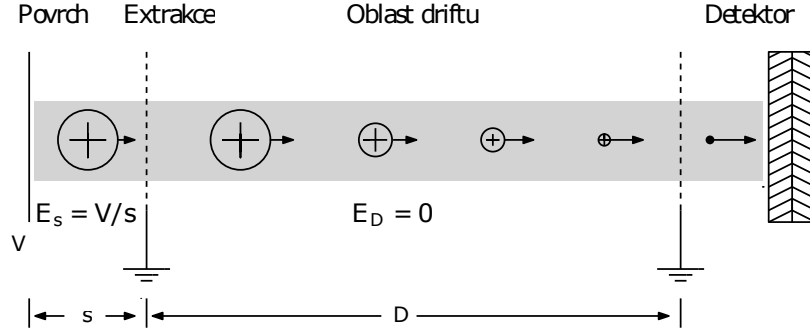
$$t = \left[\frac{m}{2zeEs} \right]^{1/2} D. \quad (3.2)$$

Vzdálenost analyzátoru od vzorku (s), na které dochází k urychlení, je obvykle kolem 0,5 cm. Driftovací délka ovšem může být i několik metrů. Urychlovací napětí

¹Z angl. Time of Flight

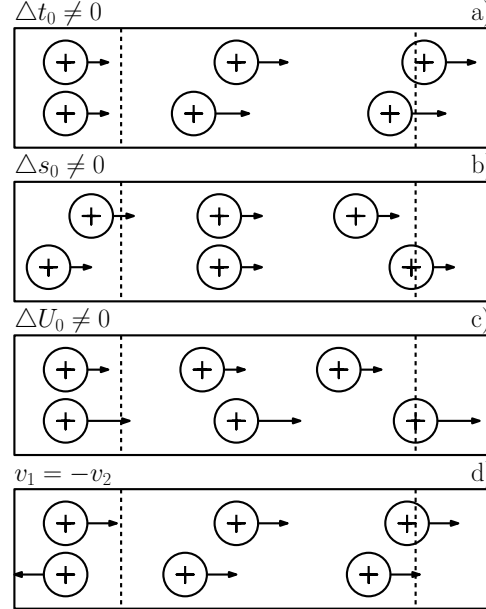
(V) se pohybuje v rozmezí od 3 kV do 30 kV. Doba letu částic je potom v jednotkách mikrosekund. Hmotnost iontu (m) ku řádu ionizace (z) je potom vyjádřena jako:

$$\frac{m}{z} = 2eEs \left[\frac{t}{D} \right]^2. \quad (3.3)$$



Obr. 3.1: Princip analyzárotu TOF. Lehčí ionty dopadají na detektor dříve než ionty s větší hmotností. Převzato a upraveno z [6].

Tento model ale vychází z předpokladu, že objem měřených iontů má stejné počáteční podmínky. Ve skutečnosti ale dochází na začátku k efektům, které popisuje obrázek 3.2.



Obr. 3.2: Efekty počáteční distribuce času, polohy a kinetické energie na hmotnostní rozdělení. (a) Dva ionty vytvořené v různém čase. (b) Dva ionty vytvořené v různých místech extrakčního pole. (c) Dva ionty s rozdílnou počáteční energií. (d) Dva ionty se stejnou počáteční energií, ale opačným směrem rychlostí. Převzato a upraveno z [6].

Aby byly tyto distribuční chyby co nejvíce potlačeny, je třeba přesněji definovat dopadovou energii na detektor. Toho je dosaženo prodloužením dráhy, po které se částice pohybuje, a použitím elektrostatického zrcadla. Důležité také je, aby jednotlivé skupiny iontů byly od sebe časově odděleny. Za tím účelem se využívá odprašování pulzním svazkem. Částice jsou z povrchu vyráženy přesně definovanou délkou pulzu primárních iontů. Dostatečný časový odstup zabraňuje interferenci dvou po sobě vyražených skupin iontů. Synchronizací detektoru a iontového zdroje dojde k přesnému měření doby letu.

3.2 Experimentální uspořádání zařízení SIMS

Celé zařízení pro měření chemického složení pevných látek metodou SIMS se skládá z několika základních součástí - iontové zdroje, držák na vzorky, analyzátor s hmotnostním filtrem a detektorem. Schéma uspořádání je popsáno na obrázku 3.3.

3.2.1 Vakuum

Částice plynu ve zbytkové atmosféře mají negativní vliv na průběh analýzy. Působí jako překážka pro prolétající ionty a ovlivňují vzdálenost, po které může nabitá částice cestovat. S časem také dochází k adsorpci plynné fáze na povrch vzorku a k jeho kontaminaci. Aby tyto jevy nenastaly, je nutné provádět veškerá měření ve vysokém vakuu - UHV². Pomocí speciálních nerezových komor a série pump jsou v jednotlivých částech zařízení vytvořeny ideální podmínky pro správnou funkčnost (tzv. diferenciální čerpání). V komoře se vzorkem je zpravidla nutné dosažení vyššího vakua (cca 10^{-7} Pa) než v iontových zdrojích (cca 10^{-3} Pa). Nejběžnějšími vakuovými pumpami jsou rotační, turbomolekulární a sublimační.

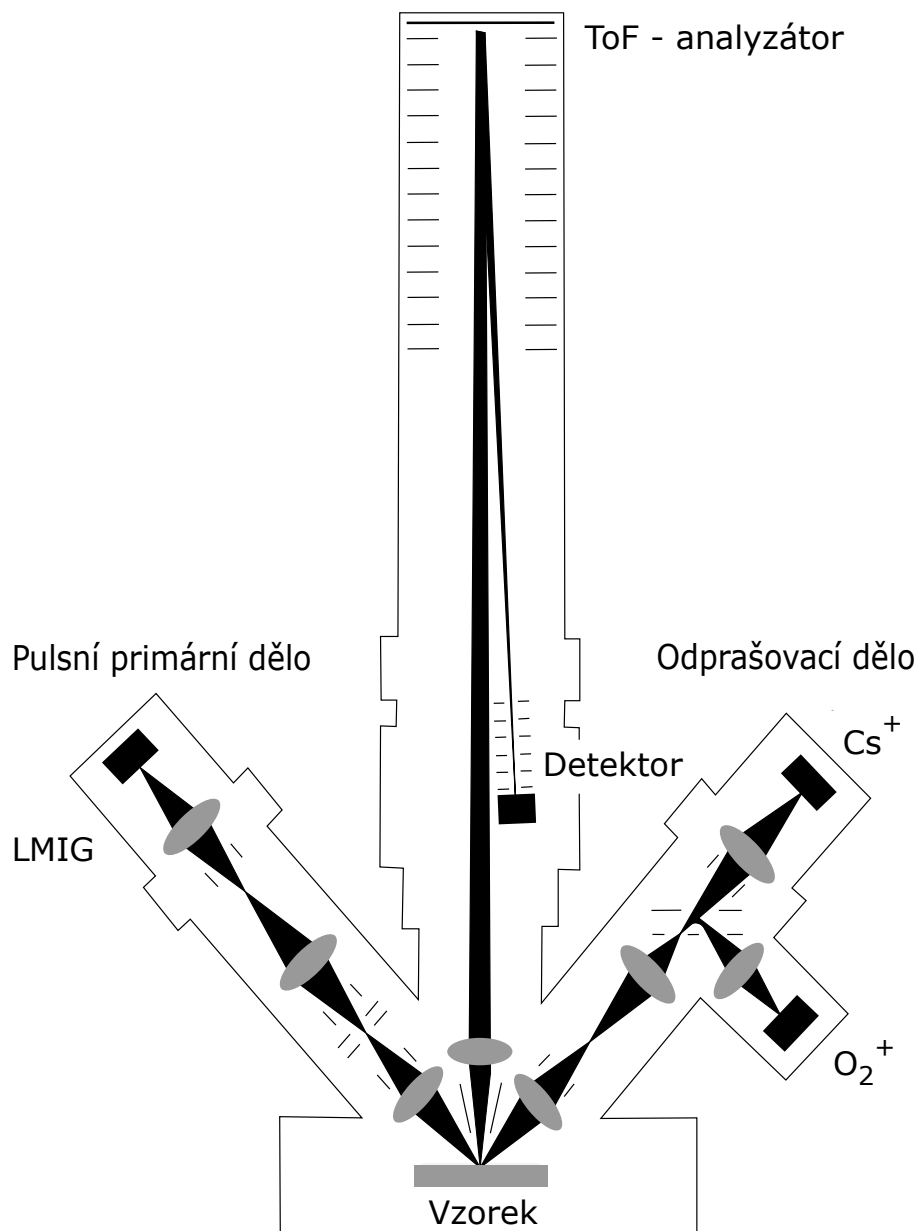
3.2.2 Zdroj primárních iontů a detekce

Zařízení, které umožňuje bombardování povrchu energetickými ionty se nazývá *iontové dělo*. Zahrnuje iontový zdroj a celou optickou aparaturu pro separaci, urychlení a fokusaci iontového svazku. Nejčastěji aplikovanými zdroji pro SIMS jsou:

1. Duoplasmat (Dou). Používaný pro tvorbu kyslíkatých O_2^+ a O^- primárních iontových svazků.
2. Povrchově ionizační (SI) zdroj. Využívaný k tvorbě alkalických iontových svazků (pro SIMS nejčastěji Cs^+).

²z angl. Ultra High Vacuum

3. LMIG³, neboli zdroj iontů z kapalné fáze kovů. Tyto zdroje jsou schopny vytvořit velice úzký svazek iontů Ga^+ , In^+ , Au_n^+ , Bi_n^{+q} , kde n a q jsou přirozená čísla (n obvykle 1 až 7, q 1 až 3).



Obr. 3.3: Schéma uspořádání zařízení pro analýzu SIMS. Převzato a upraveno z [1].

Zdroje 1, 2 vytvářejí vysokoenergetické ionty, které jsou použity především pro hrubé odprašování více monovrstev z povrchu a k implantaci iontů do materiálu

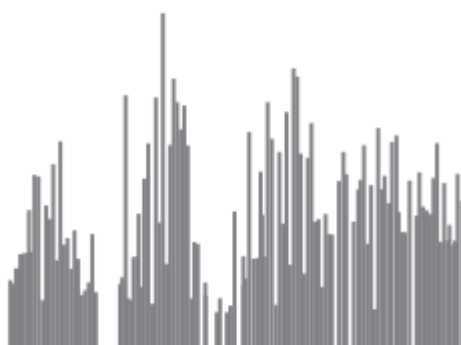
³z angl. Liquid metal ion gun

pro zvýšení ionizační pravděpodobnosti. Analýza sledované oblasti probíhá pomocí zdroje LMIG. Primární kontinuální svazek jen na počátku cyklu vychýlen od průchozího směru. Napěťový puls přivedený na vychylovací destičky způsobí vypuštění iontového klubka. Vyražené ionty tímto svazkem jsou pomocí pole směřovány do analyzátoru. Analýza následně probíhá pomocí metody TOF diskutované v sekci 3.1.

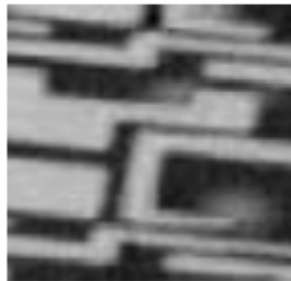
3.3 Sběr a zpracování dat

Při správném použití dokáže SIMS poskytnout spoustu cenných informací o rozložení prvků nebo molekul ve studovaném materiálu. Obrázek 3.4 ukazuje základní typy informačního výstupu, jsou to:

- Hmotnostní spektrum
- Hloubkový profil
- Zobrazování ve dvou nebo třech dimenzích



Hmotnostní spektrum



2D obrázek



Hloubkový profil



3D profil

Obr. 3.4: Schématické zobrazení 4 módů, které generuje software na základě měření. Převzato a upraveno z [7].

3.3.1 Hmotnostní spektrum

Hmotnostní spektrum je vykreslení závislosti intenzity na poměru hmotnosti a náboje (m/z). Intenzita je obvykle v jednotkách dopadů za sekundu (cps) a kvůli velkému dynamickému rozsahu je zobrazena v logaritmickém měřítku. Měřené spektrum je ale zatíženo mnoha aspekty. Izotopy prvků a fragmenty molekul (viz obrázek 3.6) způsobují vznik signálu s velice malým hmotnostním rozdílem. To vede na převládající spektrální překryv, tzv. *hmotnostní interferenci*. Ke stejnému efektu dochází při měření vyšších hmotností, z důvodu větší možnosti v přeskládání lehkých prvků v molekulách. Schopnost přístroje od sebe rozeznat ionty rozdílných hmotností se nazývá hmotnostní rozlišení. Je definováno jako:

$$R = \frac{m}{\Delta m}, \quad (3.4)$$

kde m je průměrná hmotnost dvou signálů, které pozorujeme, a Δm jejich hmotnostní vzdálenost. Hodnoty něco málo větší než 1 odpovídají nominálnímu hmotnostnímu rozlišení (odlišení signálů vzdálených o hmotnostní jednotku). Hodnoty v řádech tisíců potom nazýváme vysoko-hmotnostní rozlišení (odlišení signálů vzdálených jen o malý úsek hmotnostní jednotky).

3.3.2 Hlubkový profil

Schopnost metody SIMS odstranit odprašením více atomárních vrstev během jednoho cyklu, dává možnost prozkoumat materiál v rozdílných hloubkách. Hlubkový profil je vykreslená závislost intenzit nebo koncentrací jednotlivých iontů na době odprašování nebo hloubce. Dosažená hloubka je funkcí celkové doby odprašování, podmínek odprašování a typu vzorku. Zpravidla není snadné dosaženou hloubku přesně odvodit. Jednotlivé podoblasti jsou navíc různě odolné vůči způsobu odprašování a celková sledovaná oblast ztrácí svoji rovinnost. Hlubkové rozlišení se pohybuje v hodnotách kolem 10 nm.

3.3.3 2D a 3D zobrazování

Zobrazování slouží k odhalení prostorového a objemového rozložení atomů a molekul reprezentovaných jejich sekundárními ionty. Zobrazení lze realizovat v případě, že polohu, ze které došlo k vyražení iontů, lze popsat obrazovým bodem. Relativní intenzita je potom reprezentována odpovídajícím stupněm šedi. Polohy přenesených bodů jsou řízeny pomocí mikroprobačního nebo mikroskopického módu a v závislosti na nastaveném rozlišení je postupně celá zkoumaná oblast přenesena do obrázku. Plošné (laterální) rozlišení popisuje schopnost rozlišit dvě sousední oblasti. Spodní hranicí je šířka primárního iontového svazku (desítky nm).

Prostorové vyobrazení odprášeného objemu vznikne seskládáním jednotlivých dvou-dimenzionálních obrázků pod sebe. Obě varianty jsou ukázány na obrázku 3.4. Většina 3D obrázků je ale často velice zkreslená. Hlavními důvody jsou:

1. Hloubka je typicky jen malým úsekem celé měřené oblasti a není obvykle ve správném měřítku.
2. Při měření větších hloubek se projeví vzájemné natočení iontového děla a analyzátoru (45°). Skutečným odprášeným objemem potom není krychle.
3. Obrázky zkreslují informace o topologii a struktuře oblasti, ze které byly získány.

3.3.4 Datový export

Pro možnost dalšího zpracování získaných dat mimo prostředí softwaru přístroje je třeba provést export do vhodného formátu. Nabídka ovšem není vůbec široká. Krom klasického textového souboru, který dosahuje až gigabytových rozměrů, je k dispozici jen formát BIF6. Tento formát je blízký formátům, které využívají moderní fotoaparáty. Extrahováno je měření pro konkrétní hmotnostní interval a jednotlivé vrstvy jsou uloženy separátně. Soubor zapsaný v takovém formátu obsahuje dlouhou hlavičku s veškerými informacemi o daném obrázku (hmotnostní interval, velikost, atd.)(viz obr 3.5). Hodnoty jednotlivých bodů (intenzity) jsou uloženy v datovém typu int32.

BIF6 format

=====
WORDS are 16 bit, DWORDs are 32 Bit, floats 32 Bit

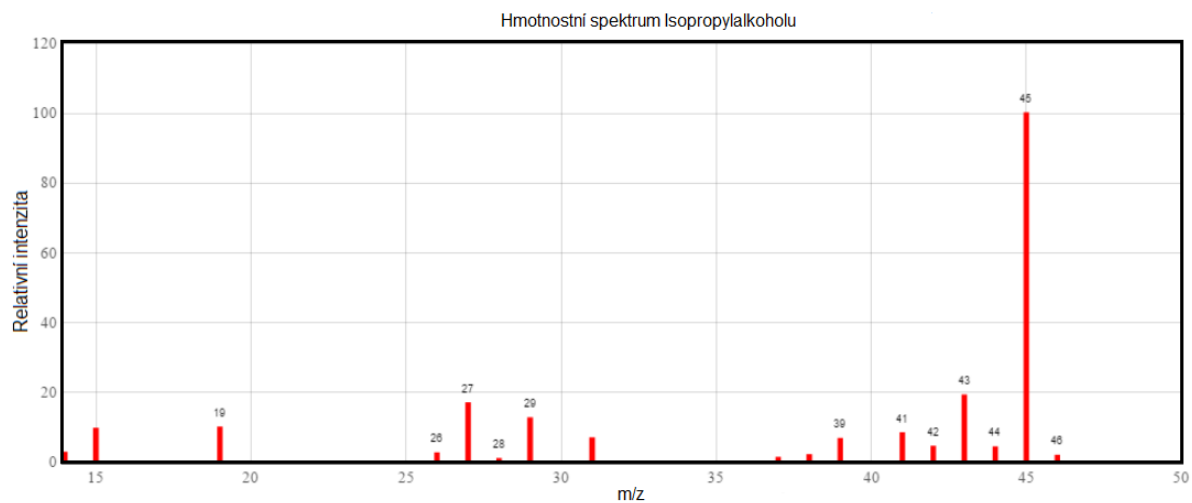
Filetype header: (6 bytes, 1 WORD set to 0x0000, ASCII 'BIF6')

Fileinfo header: (3 WORDS, number of images, image X size, image Y size (Sizes in pixels))

Following section then repeats N times, with n = number of images

Imageinfo header: (16 bytes, DWORD ImageIndex,
float Massinterval center mass,
float Massinterval lower mass,
float massinterval upper mass)
Image raw data (xsize * ysize DWORDs)

Obr. 3.5: Základní informace o formátu BIF6. [8]



Obr. 3.6: Fragmentace molekuly isopropylalkoholu, používaného k čištění povrchu vzorků. Převzato a upraveno z [9].

4 POKROČILÉ MATERIÁLY A KERAMIKA

Metodu SIMS lze teoreticky aplikovat na jakýkoliv materiál. Stále nové aplikace v použití SIMS se hledají také v polovodičovém průmyslu a v keramikách. Tato kapitola se věnuje právě těmto materiálům a poskytuje krátkou literární rešerši o provedených analýzách v této oblasti.

4.1 Keramické materiály

Pro širokou veřejnost je keramika spojována s křehkým nádobím. Ve skutečnosti pojem keramika zahrnuje obrovské množství materiálů, které jsou díky svým vlastnostem nenahraditelné v mnoha inženýrských a vědních odvětvích. Keramické materiály, dále jen keramiky, jsou heterogenní materiály. Rozumíme tím materiály s vnitřními fázovými rozhraními neboli mikrostrukturou. Jsou polykrystalické a většinou vícefázové. Vlastnosti jednotlivých fází jsou určeny složením fází a jejich krystalografickou strukturou. Zatímco efektivní vlastnosti materiálu jako celku určuje jeho mikrostruktura, která je výsledkem složení a výrobních procesů.

Dnešní materiálový průmysl disponuje velkými možnostmi v přípravě keramik. Jejich obrovská všestrannost je důsledkem zdokonalování technik, vývoje alternativních cest, upravováním jedné vlastnosti za účelem získání jiné a především díky kombinování různých počátečních materiálů [10].

Pokročilé keramiky jsou vytvořeny ze syntetických materiálů ve formě prášků o vysoké čistotě [11]. Keramiky lze obecně rozdělit na oxidové a ne-oxidové. Mezi ne-oxidové keramiky patří například nitridy a karbidy. Klasickými zástupci oxidových jsou například Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO a TiO_2 .

4.1.1 Slinování

Slinování (sintrování) je proces spojování částic ve formě prášku pomocí molekulárních a atomových interakcí v pevném stavu vlivem zahřívání, vedoucímu ke zhušťování, překrystalizaci a transportu materiálu [12].

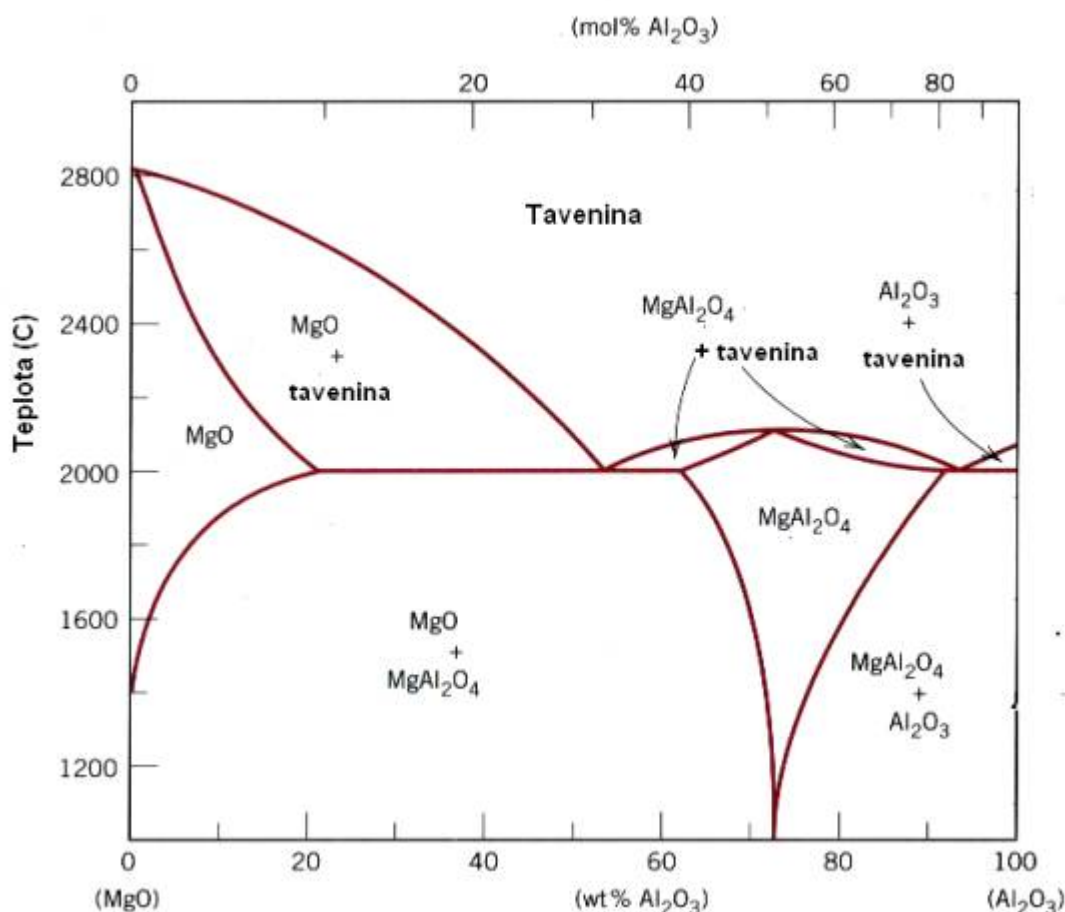
Parametrů řídících proces slinování je celá řada. Vzhledem k teorii je lze rozdělit na dvě oblasti [13]:

1. *Vnitřní.* Specifikují vlastnosti sintrovaného materiálu jako energii volného povrchu, difúzní koeficient, vypařovací teplotu, viskozitu a další. Ke změně těchto parametrů dochází vlivem změny chemického uspořádání, okolní atmosféry nebo teploty.

2. *Vnější.* Závisí na geometrických a topologických detailech celého sintrovaného systému. Zahrnují průměrnou velikost částic, rozložení velikosti částic, jejich morfologii a hustotu.

Hnací silou slinování je snižování energie volného povrchu částic (Gibbsovy energie). Redukce fázového rozhraní tuhá fáze - plyn přechodem na tuhá fáze - tuhá fáze vede na snižování této energie a vzniku hranice zrn. Nejeфективnějšími mechanismy slinování jsou difúzní procesy. Pohyb difundujících částic je řízen koncentračním gradientem [14]. Pro popis difúze existuje celá řada modelů.

Ke slinování je obvykle zapotřebí vysoké teploty a tlaku. Vznik fází v závislosti na teplotě a hmotnostnímu poměru výchozích práškových materiálů je popsán fázovým diagramem. Příklad závislosti fázového složení v systému $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ na teplotě ukazuje obrázek 4.1.



Obr. 4.1: Fázový diagram $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Převzato a upraveno z [15].

4.1.2 SIMS při studiu keramik

Analýza keramických materiálů metodou SIMS není příliš rozšířená. Možnosti aplikace se stále hledají. Obecné shrnutí spektroskopie anorganických materiálů nabízí kniha [16]. Metoda SIMS je u těchto materiálů nejčastěji směřována na hranice zrn. Tam je pozorována celá řada jevů, které určují vlastnosti materiálu. Nejvýznamnějšími jsou difuzní procesy. Metodu lze aplikovat například pro sledování difúze kyslíku na hranicích zrn [17]. Veškeré analýzy provedené na keramice využívají především hloubkového profilování. To umožňuje sledovat transport hmoty směrem od povrchu do objemu materiálu [18].

4.2 Polovodičové vrstvy

Symbolem dnešní doby jsou chytrá zařízení a elektronika. Miliardy mikrosoučástek nám denně usnadňují život a zprostředkovávají práci. Neustálé zmenšování rozměrů a zvyšování jejich účinnosti je dáno použitými materiály a procesem výroby. Středem zájmu jsou především tenké vrstvy a polovodiče. Pro jejich přípravu se využívá mnoha pokročilých materiálů [19].

Metoda SIMS nachází největší využití právě v této oblasti vědy. Každý z módů analýzy poskytuje cenné informace, ať už o kvalitě procesu výroby, nebo o jevech, ke kterým v materiálu dochází. Díky vysokému prostorovému rozlišení v zobrazovacím módu lze například sledovat uspořádávání hmoty ve vodivé vrstvě vlivem přiloženého napětí [20]. Hloubkové profilování je důležitým nástrojem pro studium tenkých vrstev. Vysoké rozlišení umožňuje sledovat uspořádání jednotlivých vrstev o nanometrových tloušťkách [21]. Rozšířenou aplikací SIMS je hlavně sledování difúze mezi jednotlivými vrstvami [22].

5 MĚŘENÍ A KVANTITATIVNÍ ANALÝZA

Tato kapitola se věnuje již samotnému měření a zpracování dat. Praktická část je rozdělena do tří oblastí, které odpovídají třem jednotlivým analýzám:

1. Analýza vzorku kompozitní keramiky
2. Precipitace křemíku
3. Spinel MgAl_2O_4

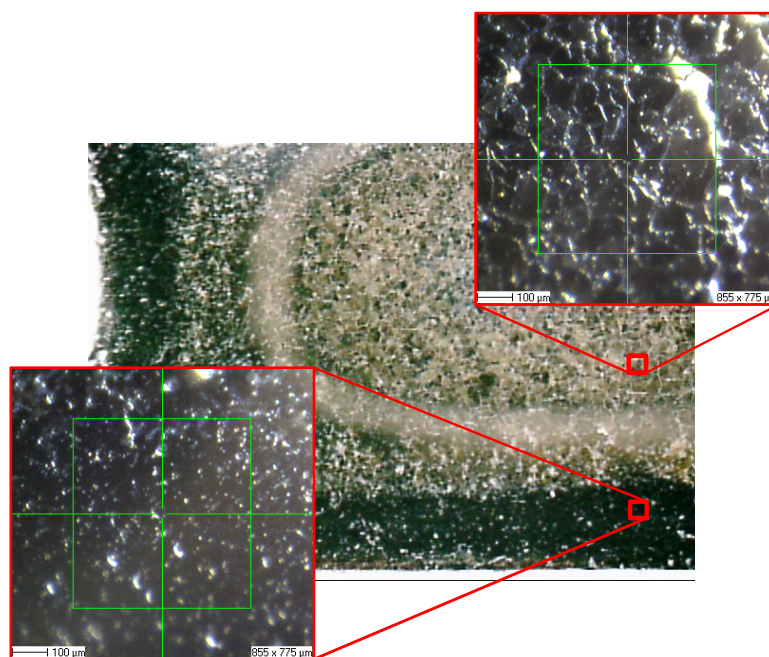
První část popisuje zkušenost z měření keramických vzorků, nastavením přístroje a diskutuje vzniklé jevy. Další dvě kapitoly jsou věnovány zpracování dat a vývoji metod kvantitativní analýzy.

5.1 Analýza vzorků keramiky

Cílem analýzy je pozorování chemického rozložení prvků na povrchu vzorku $\text{FeSi15} + 3\text{YTZP}$. Jedná se o keramiku se složením ZrO_2 dopovanou třemi molárními procenty Y_2O_3 a pěti objemovými procenty FeSi15 (slitina s 15 % křemíku). Tento vzorek byl připraven metodou rychlého slinování [23].

Na základě znalostí vstupních materiálů a jejich vzájemných rozpustností je zřejmý vznik fází Fe_2O_3 a SiO_2 .

Před samotnou analýzou bylo třeba vzorek rozpůlit, vyhladit pozorovanou plochu a uzpůsobit celkovou velikost pro umístění do měřicí aparatury. Za účelem zvýraznění zrn bylo provedeno vyleptání jejich hranic.



Obr. 5.1: Vzorek keramiky s neznámým rozložením prvků na povrchu.

Vzorek už z makroskopického měřítka vykazuje nehomogenitu. Rozdílné zbarvení oblastí ve středu a na okraji vzorku, oddělené výrazným světlým pruhem, je známkou prostorového přeuspořádání prvků. K tomu došlo během procesu přípravy, zřejmě vlivem vnějšího tlaku. Tato skutečnost také vedla ke vhodnému výběru metody pro analýzu.

5.1.1 Volba podmínek

Je-li očekáváno nehomogenní rozložení prvků na pozorované ploše, hraje velkou roli volba místa pro analýzu. Vytvořením souvislé oblasti tvaru pruhu protínající celý vzorek, lze dosáhnout zisku informace o obou sledovaných oblastech a přechodu mezi nimi.

Volba polarity analyzovaných sekundárních iontů byla provedena s přihlédnutím na tabulku prvků v obrázku 2.4. Přítomnost kyslíku zvyšuje pravděpodobnost vyražení kladných iontů. Vzhledem k tomu, že měřeným vzorkem je oxidová keramika, bylo při analýze vhodné pozorovat kladné spektrum sekundárních iontů.

Do zvoleného úseku byla vytvořena oblast pro analýzu. Zmíněný pruh byl sestaven z 10 čtverců o hraně 500 μm seskládaných pod sebou. První se nacházel ve středu vzorku a poslední na samém okraji. Přístroj postupně zanalyzoval všech 10 čtverců (5 výstřelů/pixel) a najel opět do výchozí pozice. Celá procedura byla pětkrát zopakována. Urychlovací napětí bismutitých iontů nastaveno na 30 kV.

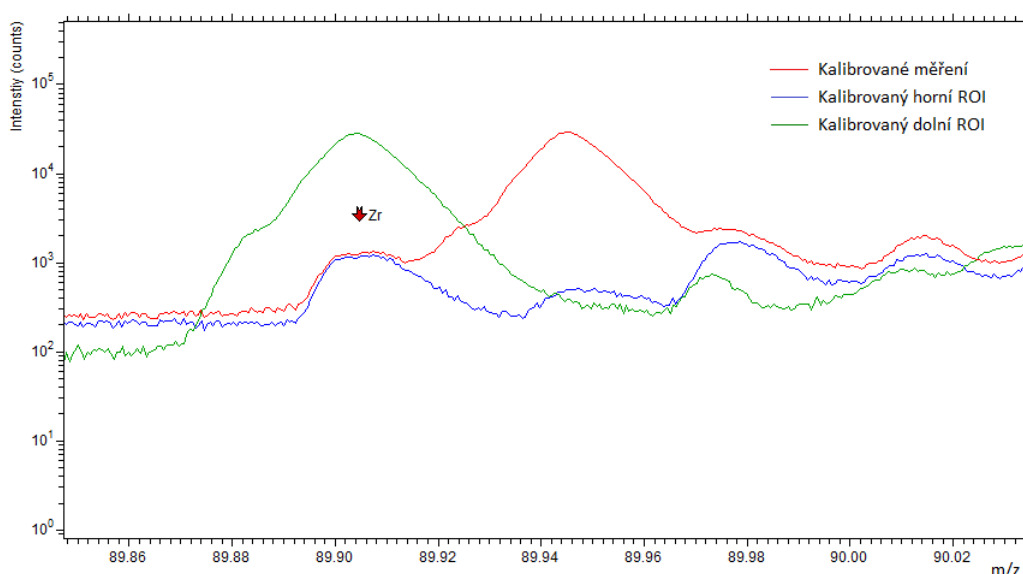
5.1.2 Povrchová analýza

Prvním sledovaným výstupem měření je postupné generování hmotnostního spektra. Již tato fáze vykazovala anomální chování. U spektra bylo během měření pozorováno rozšiřování píků při každém přechodu mezi studovanými oblastmi. Namísto vytvoření jednoho píku pro danou hmotnost došlo k postupnému vytvoření píků dvou. Jednotlivé píky rostly střídavě v závislosti na poloze analyzátoru a byly od sebe vzdáleny jen setiny amu. Oba vzniklé píky tedy odpovídaly stejnému prvku, přestože vykazovaly různé intenzity.

Příčinou této deformace je pozorovaná různorodost vzorku. Jednotlivé oblasti jsou natolik odlišné, že je lze považovat za dva rozdílné vzorky. Rozdílný je proto i způsob odprašování, jeho výtěžek a také následná ionizace. To vysvětluje různé výšky jednotlivých píků. Příčinou jejich vzájemného posunutí je ale vodivost jednotlivých oblastí, která vede k odlišnému nabíjení.

Této skutečnosti bylo třeba přizpůsobit metodu analýzy. Naštěstí nebylo nutné provádět nová měření. Přístroj má v paměti uloženou informaci o každém měřeném pixelu a umožňuje zpětně provádět analýzu vybraných oblastí. Tento způsob analýzy se nazývá ROI¹, neboli oblast zájmu.

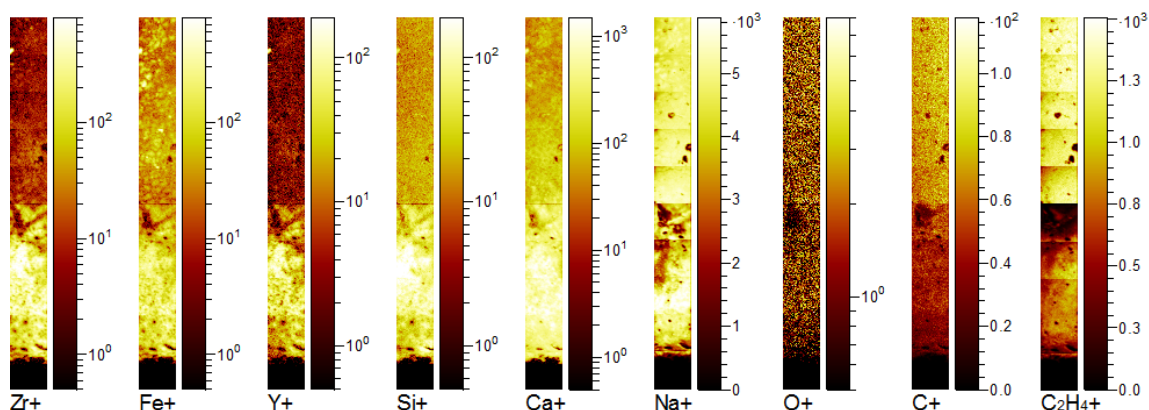
Zkoumaný pruh byl proto rozdělen na dvě části a na každé z nich bylo provedeno imaginární měření. Graf na obrázku 5.2 ukazuje původní spektrum a dvě nově vygenerovaná. Jednotlivá spektra byla zkalibrována k prvkům C, O a Zr.



Obr. 5.2: Hmotnostní spektrum v blízkosti píku Zr. Červené spektrum přísluší původnímu měření. Zelené a modré spektrum jsou vygenerovány metodou ROI

Obrázek 5.2 ukazuje dvě zásadní věci. Jednak lze z grafu snadno vyčíst, jak tvar píku pro horní ROI (modrá křivka) kopíruje tvar prvního píku u výchozího měření (červená křivka). Zelený pík již ovšem tvar červené křivky nekopíruje a je díky separátní kalibraci umístěn na správnou polohu. Toto uspořádání následně umožňuje pozorovat rozdíly v naměřených intenzitách. Zirkon má například v dolní části vzorku minimálně o řád vyšší zastoupení. Pomocí zobrazovacího módu lze výsledné intenzity sledovaných prvků pozorovat v obrázku 5.3.

¹Region of Interest



Obr. 5.3: Rozložení sledovaných prvků na povrchu vzorku keramiky. Intenzity u prvků Zr, Fe, Y, Si, Ca a O jsou zobrazeny v logaritmickém měřítku.

Ostrý přechod v půli oblasti pruhu sledovaný téměř u všech prvků v obrázku 5.3, odpovídá jevu popsanému u Zirkonu. Prvky z počátečních prášků jako Zr, Fe, Y a Si jsou po obvodu vzorku zastoupeny téměř stokrát více než ve středu. To odpovídá situaci, kdy je část vzorku vysoce pórovitá. S přihlédnutím na obrázek 5.1 lze ověřit právě tuto skutečnost. Zatímco vnější oblast je převážně hutná, střed vzorku obsahuje velké prohlubně → póry. Těmi lze vysvětlit vysoký obsah uhlovodíků. $C_2H_4^+$ je iont odpovídající fragmentu molekuly látky používané pro čištění povrchu vzorků IPA² (viz obrázek 3.6). Tato látka uvízla v pórech společně i s dalšími nečistotami (Na) a vykazuje v horní polovině oblasti vysoký signál.

Ke zpřesnění a získání bližších informací o přechodu mezi oblastmi by stačilo sledovanou oblast rozdělit do více částí metodou ROI. Světlý pruh nebyl nijak odlišný od vnější části vzorku co se týče rozložení prvků. Rozdílné zbarvení bylo zapříčiněno pravděpodobně morfologií a odrazem světla.

5.1.3 Shrnutí

Měření keramického vzorku metodou SIMS bylo provedeno za účelem ověření schopnosti analýzy tohoto materiálu a popsání vzniklých jevů. Jako vhodnou volbou pro sledování přítomných prvků se ukázalo být měření pozitivního spektra. Pro zvýšení signálu by v případě hloubkového profilování bylo výhodné použít pro odprašování ionty kyslíku. Nabíjení a nehomogenní rozložení prvků ve vzorku vedlo k deformaci hmotnostního spektra. Problém byl vyřešen použitím metody ROI a výsledek z měření ukazuje obrázek 5.3. Metoda tedy umožnila získat prostorové rozložení prvků ve vzorku a odhalila vliv pórů na výsledek měření.

²Isopropylalkohol

5.2 Precipitace křemíku

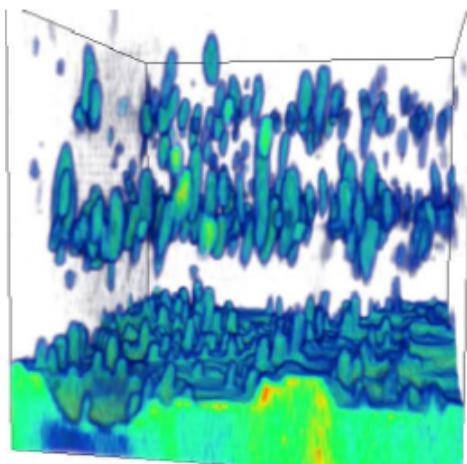
Metoda SIMS se osvědčila jako výborný nástroj pro studium tenkých vrstev a difuzních jevů mezi nimi (viz. kapitola 4.2). Jedna z možností přípravy vrstev je depozice materiálu na vhodný substrát (například křemíkovou desku). Vytvořené rozhraní ale nezůstává ostré. Vlivem vzájemné rozpustnosti látky ve vrstvě a v substrátu dochází k transportu hmoty. Do deponované vrstvy proniká materiál ze substrátu a ovlivňuje tak její vlastnosti. Pro potlačení tohoto jevu se do deponovaného materiálu přidává malé procento materiálu, ze kterého je tvořen substrát. Rozpustnost je potom menší a transport hmoty omezen. Metoda a podmínky depozice mají vliv na chování přidaného materiálu ve vrstvě. Ten má díky difúzi tendenci vytvářet malé objekty - precipitáty [24].

Cílem této práce je analýza zmíněných objektů pomocí dat získaných z měření. Vysoké laterální a hloubkové rozlišení metody SIMS vede k získání cenných prostorových informací. Ty by mohly ve výsledku pomoci odhalit typ realizované difúze.

Vyhodnocení měření Si precipitátů bylo provedeno u vzorků firmy On Semiconductor, které byly měřeny v rámci bakalářské práce Juraje Karlovského [25].

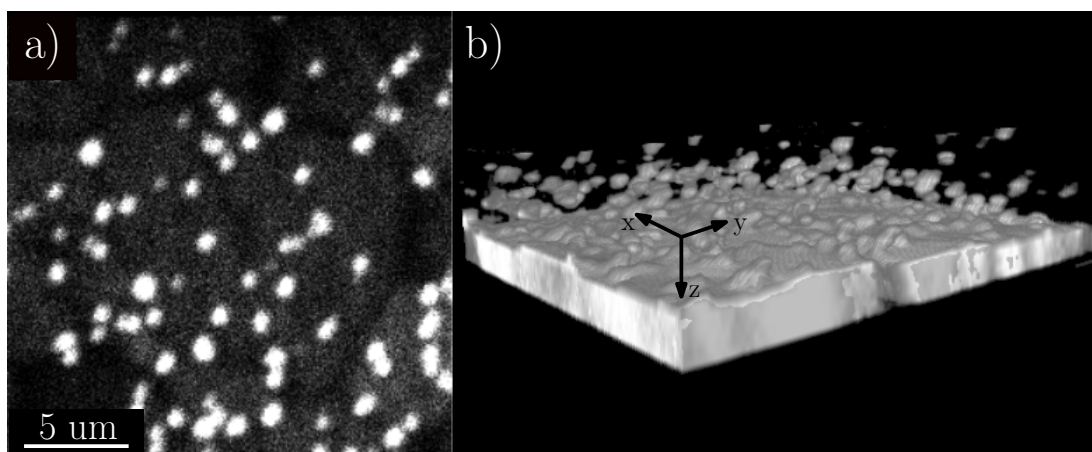
5.2.1 Zpracování dat

Pro analýzu byly vybrány čtyři již předem naměřené vzorky. Jednalo se o depozici vrstev Al s 1 % Si a Al s 0,5 % Cu na křemíkový substrát. Jednotlivé vzorky se liší použitým depozitním zařízením, tloušťkou deponovaných vrstev a teplotou depozice. Obrázek 5.4 ukazuje vzniklé křemíkové precipitáty u jednoho ze vzorků naměřené metodou SIMS.



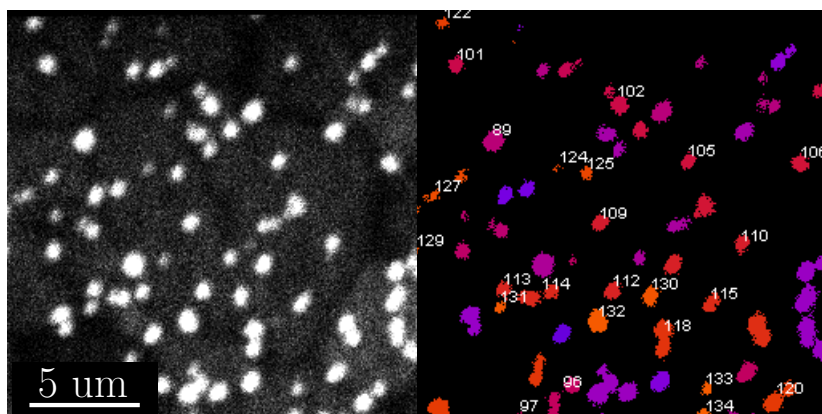
Obr. 5.4: Si precipitáty v Al vrstvě s obsahem 1 % Si. Oblast $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m} \times 4,5\text{ }\mu\text{m}$.

Data z měření byly vyextrahovány v jednotlivých vrstvách a uloženy ve formátu BIF6 3.3.4. Každý ze souborů odpovídal plošné informaci z dané hloubky. Kvůli složitosti formátu bylo třeba nalézt vhodný software, který dokáže s takhle uloženými informacemi pracovat. Ukázalo se, že naprosto postačujícím je program IMAGE-J, potažmo jeho rozšířená forma FIJI. Tento software je volně dostupný a nabízí široké spektrum možností ve zpracování datového obrazu. Informaci uloženou ve formátu BIF6 lze načíst jako takzvaná RAW (surová) data. Pro načtení je třeba zadat rozměry obrázku, datový typ, ve kterém jsou informace zapsány, a počet bitů pro přeskočení. Rozměry jsou dány velikostí měřené oblasti. Zbylé hodnoty lze vyčíst z popisu formátu BIF6 (viz. obrázek 3.5). Počítáním lze dospět k tomu, že hlavička zabírá 28 bitů. Tolik bitů je třeba přeskočit, aby bylo možné načíst jednotlivé informace o samotném obrázku. Ty jsou dle posledního řádku typu int32. Výsledkem je sekvence obrázků připravená pro analýzu.



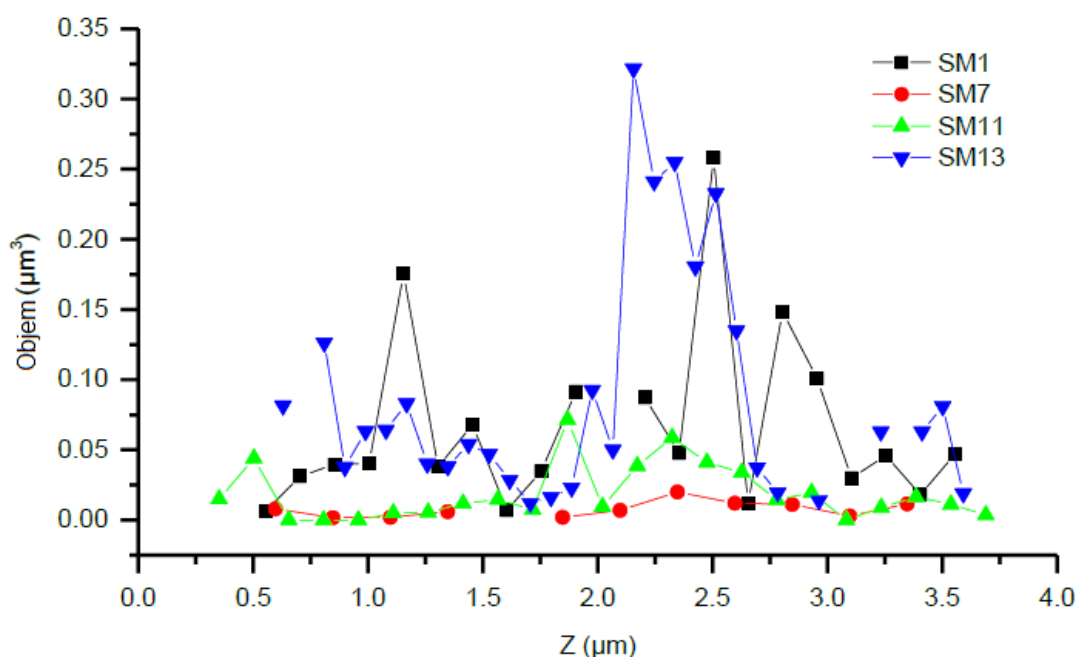
Obr. 5.5: Data v prostředí FIJI: a) Obrázek 16. vrstvy (přibližně $2,6\ \mu\text{m}$ pod povrchem. Precipitáty pozorovatelné jako oblasti s vyšší intenzitou. b) 3D zobrazení celé sekvence pomocí modulu *3D viewer*)

Obrázek 5.5 ukazuje naměřená data zobrazená v prostředí programu FIJI po správném přeškálování. Vzdálenosti v pixelech byly přepočítány na mikrometry zvlášť pro jednotlivé plochy a hloubku. Korekce vzniklého zkosení, které je možné pozorovat u precipitátů na obrázku 5.5 b) je diskutována v kapitole 5.3. Analýza precipitátů byla provedena modulem *3D object counter*. Na základě vymezení hranic (thresholdu) provede modul aproximaci objektů do koulí. Jednotlivým procházením vrstev spočítá velké množství parametrů. Mezi ty nejpodstatnější patří: poloha těžiště jednotlivých precipitátů, jejich povrch a objem. Proces práce s původní sekvencí ukazuje obrázek 5.6. Modul po výpočtu vygeneruje tabulku se získanými informacemi.



Obr. 5.6: Vymezení jednotlivých precipitátů a označení těžišť modulem *3D object counter*. Barvy rozlišují velikosti precipitátů. Číselně jsou označeny pouze ty, které mají v dané vrstvě své těžiště.

K dalšímu zpracování získaných informací byl využit tabulkový software ORIGIN a programovací jazyk MATLAB (disk v příloze 7.1). Hloubkové rozložení precipitátů ukazuje na základě získaných dat graf na obrázku 5.7. Okolo hodnoty $2,4\ \mu\text{m}$ lze pozorovat společné lokální maximum pro vzorky SM11 a SM13. Tato informace může vést ke srovnání vlastností vrstev a depozitních podmínek. U zbylých dvou vzorků je pozorované rozložení převážně náhodné.



Obr. 5.7: Průměrný objem Si precipitátů vzhledem k ose z . Povrchu odpovídá $z = 0$.

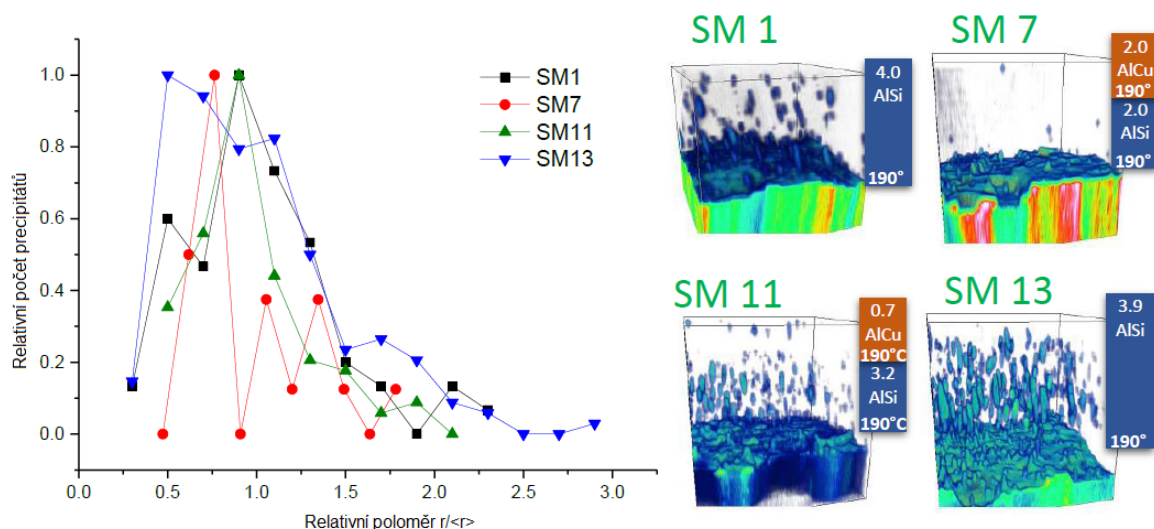
Geometrické parametry Si precipitátů jsou vypsány v tabulce 5.1. Poloměry byly dopočítány z objemů v prostředí ORIGIN. Pro výpočet vzdáleností sousedních precipitátů byl vytvořen algoritmus v programu MATLAB.

Tab. 5.1: Geometrické parametry precipitátů: poloměr r a nejkratší vzdálenost sousedního precipitátu L .

	Počet	Medián L μm	Průměr L μm	Std. odch. L μm	Medián r μm	Průměr r μm	Std. odch. r μm
SM1	60	1,76	2,14	0,95	0,20	0,22	0,09
SM7	22	2,28	2,54	1,08	0,15	0,15	0,04
SM11	116	1,24	1,32	0,48	0,15	0,17	0,07
SM13	173	1,28	1,28	0,36	0,23	0,26	0,12

5.2.2 Růst precipitátů

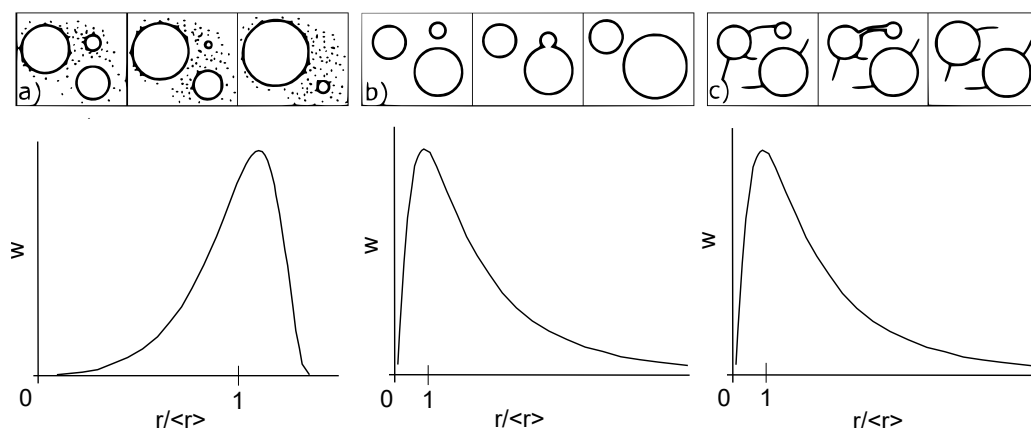
Možnost určit velikosti precipitátů umožňuje vykreslení distribuční funkce relativního poloměru (poměr $r / \langle r \rangle$). Právě tato závislost může poukázat na proces, který vede k růstu Si precipitátů. Obecně jsou známy dva fyzikální procesy: Ostwaldovo zrání a koalescence.



Obr. 5.8: Relativní počet Si precipitátů vzhledem relativnímu poloměru $r / \langle r \rangle$.

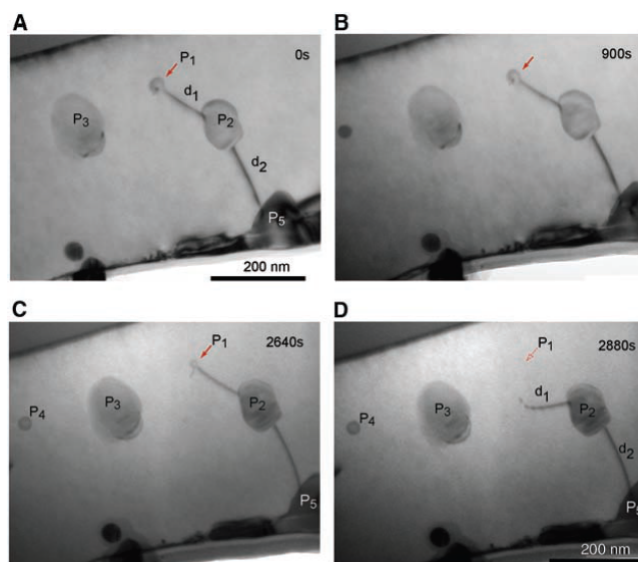
Ostwaldovo zrání [26] je jev, při kterém se menší precipitáty v objemu rozpouštějí a opět se deponují na precipitáty větší. Tento jev přispívá k růstu precipitátů převážně při zvyšování teplot. Distribuční funkce relativního poloměru by

měla mít ocásek směrem k malým částicím (5.9 a)). V případě koalescence by distribuční funkce měla ocásek přesně opačným směrem (5.9 b), c)). Koalescence se projevuje v případě, kdy se mohou precipitáty pohybovat. Jelikož se většina precipitátů nachází na hranicích zrn okolního materiálu, je jejich pohyb omezený. K přesunu by ale mohlo dojít skrze tzv. trubkovou difúzi. Právě tento proces je pravděpodobně příčinou vzniku Si precipitátů s distribuční funkcí pozorovanou v grafu 5.8.



Obr. 5.9: Schéma a) Ostwaldova zrání, b) koalescence vyvolané pohybem částic, c) koalescence skrze trubkovou difuzi a příslušné distribuční funkce relativního poloměru.

Vyvozené závěry lze porovnat s měřením podobných vzorků pomocí TEM³. Obrázek 5.10 ukazuje diskutovanou trubkovou difuzi Si precipitátů.



Obr. 5.10: Časový vývoj trubkové difúze Si precipitátu v Al vrstvě. Převzato z [27].

³Transmission electron microscopy

5.2.3 Shrnutí

Předmětem zkoumání byly Si precipitáty nalezené při měření vodivých vrstev. Extrakce dat umožnila popsat jejich velikosti a prostorové rozložení. Vhodným softwarem pro zpracování dat se ukázal být dostupný program FIJI. Vykreslení grafů a část výpočtů byly provedeny v tabulkovém softwaru ORIGIN. Početní algoritmy byly vytvořeny v prostředí MATLAB. Získané informace by měly vést k zdokonalení depozitních podmínek a bližšímu pochopení růstu precipitátů. Výsledkem provedené analýzy bylo odhalení jevu, který nejvíce přispívá k růstu precipitátů. Distribuční funkce relativního poloměru odpovídala předpokládanému rozložení pro trubkovou difúzi. Tato skutečnost byla potvrzena obrázky z TEM.

Metoda SIMS se tedy ukázala být silným nástrojem pro studium precipitace a difúze v tenkých vrstvách. Velký potenciál pro získávání cenných informací byl objeven v datovém výstupu přístroje.

5.3 Spinel $MgAl_2O_4$

Spinel $MgAl_2O_4$ (dále jen MAS) je keramický materiál, který dosahuje výborných chemických, tepelných, dielektrických, mechanických a optických vlastností. V přírodě se vyskytuje v podobě drahého kamene. V různých kulturách je nazýván kamenem milosti a zdobí například české korunovační klenoty.

Příprava syntetického MAS je náročný a drahý proces. Teprve až nástup moderních technologií sintrování, umožnil vytvoření MAS požadovaných kvalit. Materiál díky svým vlastnostem nachází široká využití v mnoha průmyslových odvětvích, především v balistice a žáruvzdorných aplikacích.

Výchozími práškovými materiály jsou tradiční keramiky MgO a Al_2O_3 . Jejich vzájemná rozpustnost je popsána fázovým diagramem $MgO-Al_2O_3$ (obrázek 4.1). Vysoká objemová roztažnost ($\sim 8\%$), spojená s uspořádáním fáze MAS, nedovoluje přípravu hutných těles (jednofázového MAS) v jediném stupni procesu slinování. Proces je nutné provést ve dvou krocích, což s sebou nese mnohé obtíže a vede k nárůstu ceny přípravy. Úplně pochopen není ani fyzikální princip konečné fáze zhuštění [28].

Obvyklým a známým jevem je ale lokální vytvoření spinelu. Fázový diagram 4.1 ukazuje, že vzájemná rozpustnost MgO a Al_2O_3 vede ke vzniku struktury MAS při různých koncentracích počátečních prášků. Přítomnost spinelu v materiálu má za důsledek především změnu mechanických vlastností.

Cílem této práce je analýza vzorků keramiky na bázi MgO a Al_2O_3 metodou SIMS. Na základě koncentrací počátečních prášků, podmínek procesu slinování a rentgenové difrakce je u vzorků očekáván lokální vznik spinelu $MgAl_2O_4$. Provedená

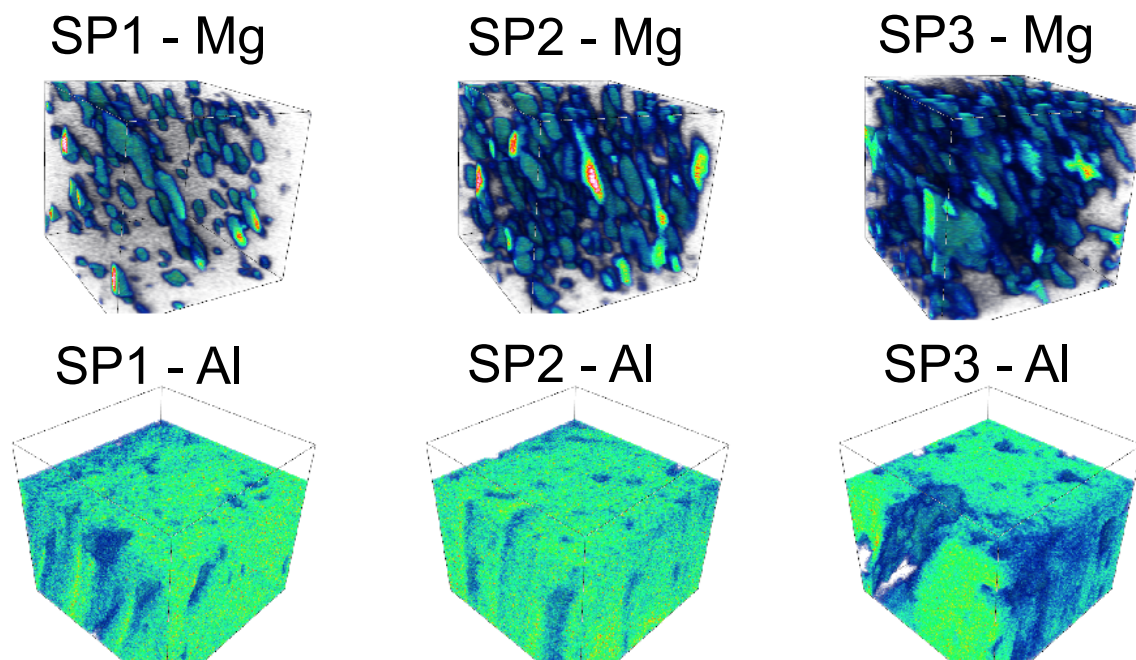
měření by měla tento předpoklad ověřit a případně vzniklé struktury detailně popsat a lokalizovat. K analýze by měla z velké části přispět data vyexportovaná z měření.

Vzorky byly připraveny ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT výzkumnou skupinou Pokročilé keramické materiály pod vedením Doc. Ing. Davida Salamona, Ph.D.

5.3.1 Měření vzorků metodou SIMS

Pro analýzu byla zvolena trojice keramických vzorků, připravena za definovaných slinovacích podmínek. Rozdílným parametrem bylo objemové procento obsahu MgO: 0,45 %, 0,94 %, 1,98 %. Jednotlivé vzorky byly pro jednoduchost označeny popořadě SP1, SP2 a SP3.

Podmínky pro měření byly nastaveny s ohledem na chemickou strukturu vzorků a na základě zkušeností s analýzou keramiky. Měřená oblast $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ s rozlišením $256\text{ px} \times 256\text{ px}$ byla odprašována ionty kyslíku. Po odprašení každé vrstvy proběhla analýza pomocí iontů bismutu (5 výstřelů/pixel). Pozorováno bylo kladné spektrum sekundárních iontů. Pro dosažení statisticky významné hloubkové informace bylo provedeno 300 skenů vybraného úseku. Skutečnou dosaženou hloubku bylo třeba ověřit na profilometru. Průměrná hloubka na dně kráteru byla stanovena na $6,2\text{ }\mu\text{m}$.



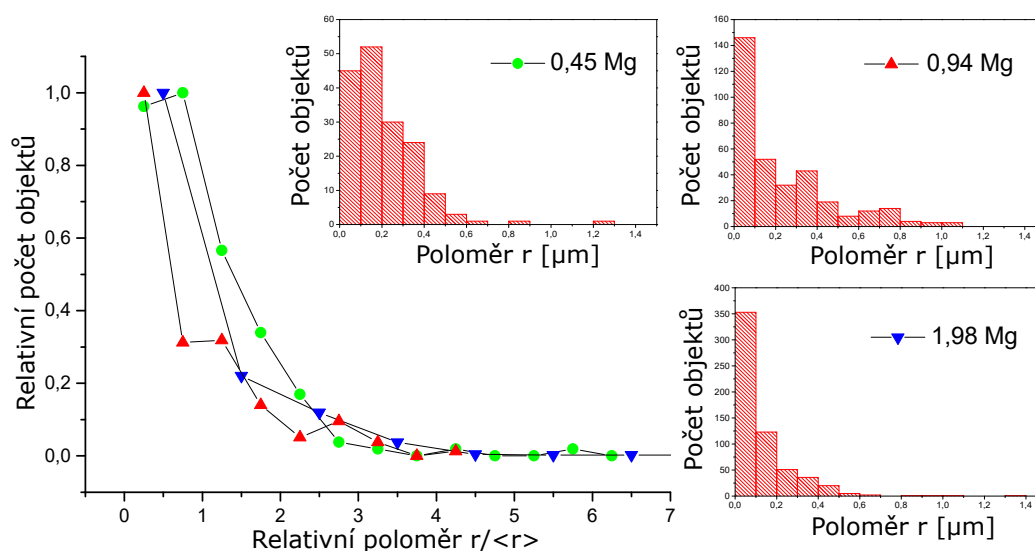
Obr. 5.11: Rekonstrukce měření všech tří vzorků pro hořčík a hliník pomocí 3D profilu. Oblast $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m} \times 6,2\text{ }\mu\text{m}$.

Provedená měření (viz obrázek 5.11) odhalila ve vnitřní struktuře široký výskyt objektů na bázi hořčíku. Tyto objekty mohou být principiálně dvojího původu. Jestliže byly při procesu sintrování dosaženy podmínky pro vznik společné fáze, tak sledovanými objekty bude MgAl_2O_4 spinel. V opačném případě mohlo dojít ke zpětné segregaci MgO a vzniku zrn. O realizaci jedné, či druhé varianty rozhoduje rozložení hliníku. Ten dle obrázku 5.11 vyplňuje celý objem krom otvorů, které z větší části přísluší pórům. Stechiometrický poměr Mg a Al uvnitř MAS je 1:2. V pozorovaných hořčíkových objektech by proto měl mít signál hliníku silné zastoupení. Z měření byly vyextrahovány data, na základě kterých byl původ objektů objasněn.

5.3.2 Zpracování dat

Precipitace křemíku ve vodivých vrstvách (sekce 5.2) a sintrování keramických materiálů jsou dvě rozdílné problematiky. Z hlediska výstupu z měření, se ale jedná téměř o identický problém. V obou případech jsou v měřeném objemu pozorovány objekty různých velikostí. Z části bylo proto možné zreplikovat vyhodnocovací procedury.

Pozornost byla nejprve věnována geometrickým vlastnostem objektů. Postupem navrženým pro analýzu Si precipitátů (podsekce 5.2.1) byla spočtena distribuční funkce velikosti objektů (viz obrázek 5.12). Vzorky vykazují podobnou závislost, z čehož lze odvodit, že růst objektů byl řízen stejným procesem. V pozorovaném rozmezí vede navýšení objemové koncentrace k úměrnému zvětšení počtu i velikosti vzniklých objektů.

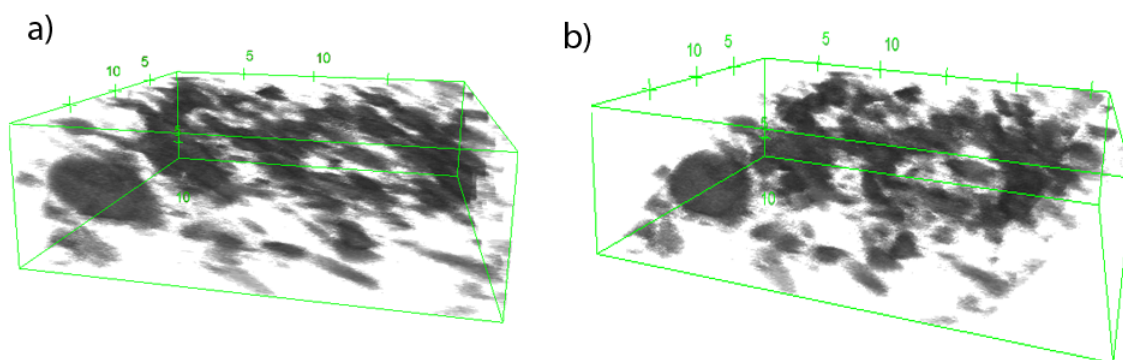


Obr. 5.12: Závislost relativního počtu objektů na relativním poloměru $r / \langle r \rangle$ a jejich velikostní rozdělení.

K výpočtu geometrickým parametrů byl využit program FIJI, který analyzované objekty aproximuje koulemi. Jejich tvar ale vzhledem k obrázku 5.11 připomíná spíše deformované tyče. Tento efekt je způsobem jednak špatným poměrem stran v 3D renderu, ale především kvůli uspořádání měřící techniky. Primární iontový svazek dopadá na povrch vzorku pod úhlem 45° . Sekundární ionty jsou sbírány analyzátozem umístěným kolmo k povrchu. Vlivem odprašování se poloha analyzované plochy posouvá směrem do vzorku. Jelikož není tento pohyb nijak kompenzován, dochází při každém odprašení k malému posuvu analyzované plochy. Výrazně se tento jev projevuje při odprašování do hloubek několika μm v zorném poli se srovnatelnou velikostí. Měřící software nabízí možnost korekce tohoto posuvu. Ta ovšem při všech pokusech vedla ke ztrátě nebo deformaci původní informace. Dalším cílem této práce bylo proto vyvinout metodu dokonalejší korekce, která zachová původní informaci.

Navrženým řešením bylo grafické přeskládání jednotlivých vrstev. Posuvem sousedních vrstev o parametr s by došlo k jejich přemístění do skutečné vzájemné polohy ve vzorku a ke kompenzaci pozorovaného posuvu. Výpočet parametru s bylo možné provést na základě znalosti odprašené hloubky, počtu skenů a úhlu dopadu primárního svazku. Skutečnost, že každá z vrstev byla při měření nahrazena hustou sítí diskretních bodů (pixelů), umožňuje realizovat posuv pouze o hodnoty z množiny přirozených čísel. Parametr s musel být zaokrouhlen vždy směrem nahoru. Tato podmínka s sebou přinesla značné komplikace. Početní algoritmus byl proto navržen tak, aby dokázal vyřešit všechny možné varianty uspořádání.

Přístup k vyextrahovaným informacím z měření byl zprostředkován programem FIJI skrze sekvenci obrázků. Nabízela se tedy možnost aplikovat popsany algoritmus korekce na jednotlivé obrázky. Výzvou ale bylo vyhnout se veškerým mezikrokům v předávání dat, při kterém často hrozila ztráta informací. Klíčem k řešení byla schopnost načtení dat z formátu BIF6 do prostředí nějakého skriptovacího jazyka. Načtení bylo úspěšně provedeno do programu MATLAB (disk v příloze 7.1). Reprezentace dat pomocí matic umožnila identifikaci informací o jednotlivých pixelech a jejich snadnou modifikaci. Upravená data bylo následně možné zapsat zpět do původního formátu. První provedenou operací byla požadovaná korekce posunutí (obrázek 5.13).



Obr. 5.13: 3D zobrazení měřeného objemu vzorku SP3 v prostředí FIJI a) před a b) po provedené korekci posunutí.

Schopnost vyčíst informaci z každého měřeného bodu se stala rozhodující pro veškeré další analýzy. Největší potenciál skrývala možnost určení koncentračního poměru prvků v materiálu. Toho mohlo být dosaženo na základě vyřešení dvou důležitých problémů:

1. Rozdílný koeficient odprašování pro jednotlivé prvky \rightarrow kalibrační standard.
2. Poissonova statistika \rightarrow připočtení chyby.

První problém souvisí z výtěžkem odprašování u daného materiálu. Měřená intenzita odpovídá detekovanému proudu sekundárních iontů. Ten je dle rovnice 2.4 závislý na více parametrech, které se pro různé látky liší. Rozdílným je především koeficient odprašování. Poměr intenzit dvou prvků odpovídá poměru jejich koncentrací přenásobených koeficienty odprašování. Pro určení skutečného poměru je potřeba vytvoření kalibračního standardu. V případě vzorků SP byl standard stanoven na základě znalosti počátečních koncentrací $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ a celkového naměřeného signálu pro Mg a Al u vzorku SP3. Přesnost standardu ukazuje tabulka 5.2.

Tab. 5.2: Srovnání definovaného hmotnostního procenta a hmotnostního procenta spočteného z naměřených dat pomocí kalibračního standardu.

Vzorek	Mg	Al	Mg/Al	vypočtené wt [%]	definované wt [%]
SP3	4897664	$1,76 e^{08}$	0,0336	/	1,98
SP2	3699859	$2,22 e^{08}$	0,0167	0,98	0,94
SP1	1782743	$2,26 e^{08}$	0,0078	0,46	0,45

Druhý problém byl objeven na základě srovnání celkového signálu spočteného softwarem přístroje a celkového signálu spočteného z výstupních dat (viz tabulka 5.3). Vyexportované intenzity jednotlivých pixelů odpovídaly skutečnému měřenému

signálu. Přístroj ale v případě dopadu příliš velkého množství iontů stejné hmotnosti, změří pouze jejich podstatnou část a nezachycený signál dopočte statisticky. Výsledná hodnota již není celočíselná a data proto nelze exportovat v typu int32. Použitá Poissonova korekce má tvar:

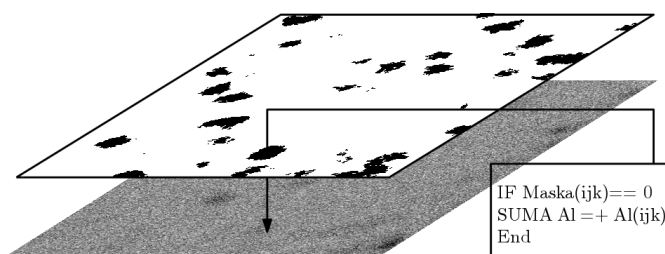
$$I_{kor} = -N \cdot \ln\left(1 - \frac{I_m}{N}\right), \quad (5.1)$$

kde I_{kor} je Poissonův opravný proud, I_m je detekovaný proud a N je počet výstřelů. Tomuto efektu se lze vyhnout snížením signálu pomocí tlumení.

Tab. 5.3: Kalkulace chyby způsobené přesycením signálu hliníku.

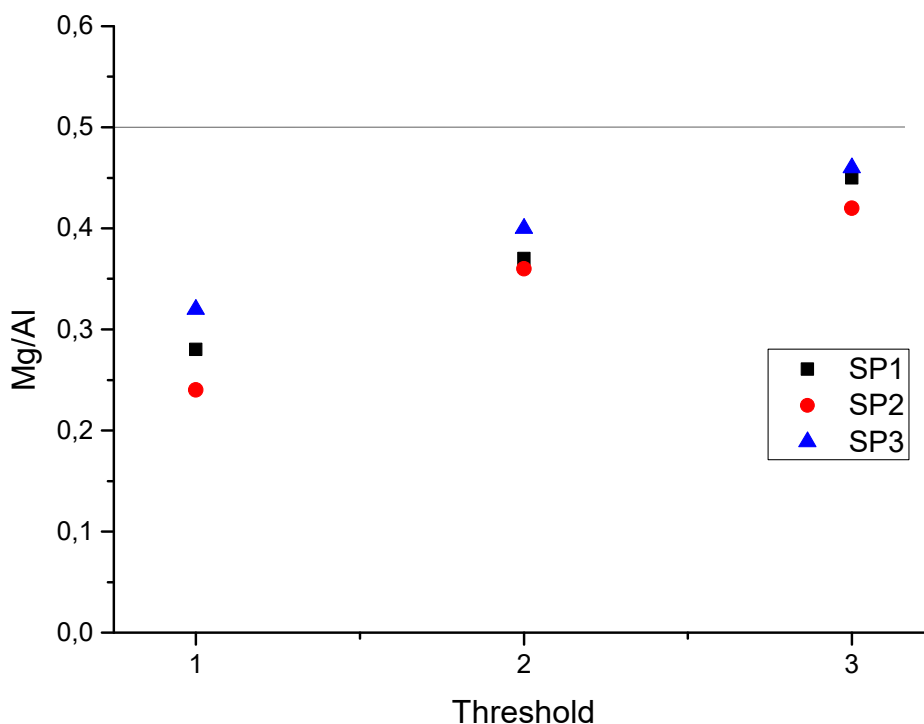
Vzorek	Původní signál Al	Rozšířený signál Al	chyba
SP3	121441901	145892665,8	0,17
SP2	164531601	221945515,3	0,26
SP1	171904266	225999282,5	0,24

Existenci spinelu bylo možné stanovit s uvážením diskutovaných omezení, na základě porovnání signálů hořčíku a hliníku uvnitř analyzovaných objektů. Pro tento účel byly v programu FIJI vytvořeny takzvané datové masky. Jejich úkolem bylo zaručit získání informace pouze z požadovaných oblastí. Nastavení thresholdu v signálu hořčíku vedlo k vymezení hranic objektů, odkud pocházel intenzivní signál. Veškeré informace v sekvenci obrázků potom byly přepsány do dvou skupin. Body uvnitř objektů nabývaly hodnoty 0, mimo objekty hodnoty 1. Princip navrženého početního algoritmu ukazuje obrázek 5.14. Do MATLABU (disk v příloze 7.1) byly načteny informace z měření hořčíku a hliníku, společně s vytvořenou datovou maskou. Při procházení jednotlivých bodů byly zaznamenány pouze intenzity z míst, kde datová maska nabývala hodnoty 0.



Obr. 5.14: Schéma početního algoritmu. K zápisu dojde pouze u informací viditelných skrze masku.

U jednotlivých vzorků byl výpočet proveden pro sérii tří vytvořených masek. Narůstající hodnota thresholdu měla zaručit získání informace ze samotného středu objektů. Porovnáním získaných signálů hořčíku a hliníku bylo možné stanovit poměr Mg/Al (obrázek 5.15).

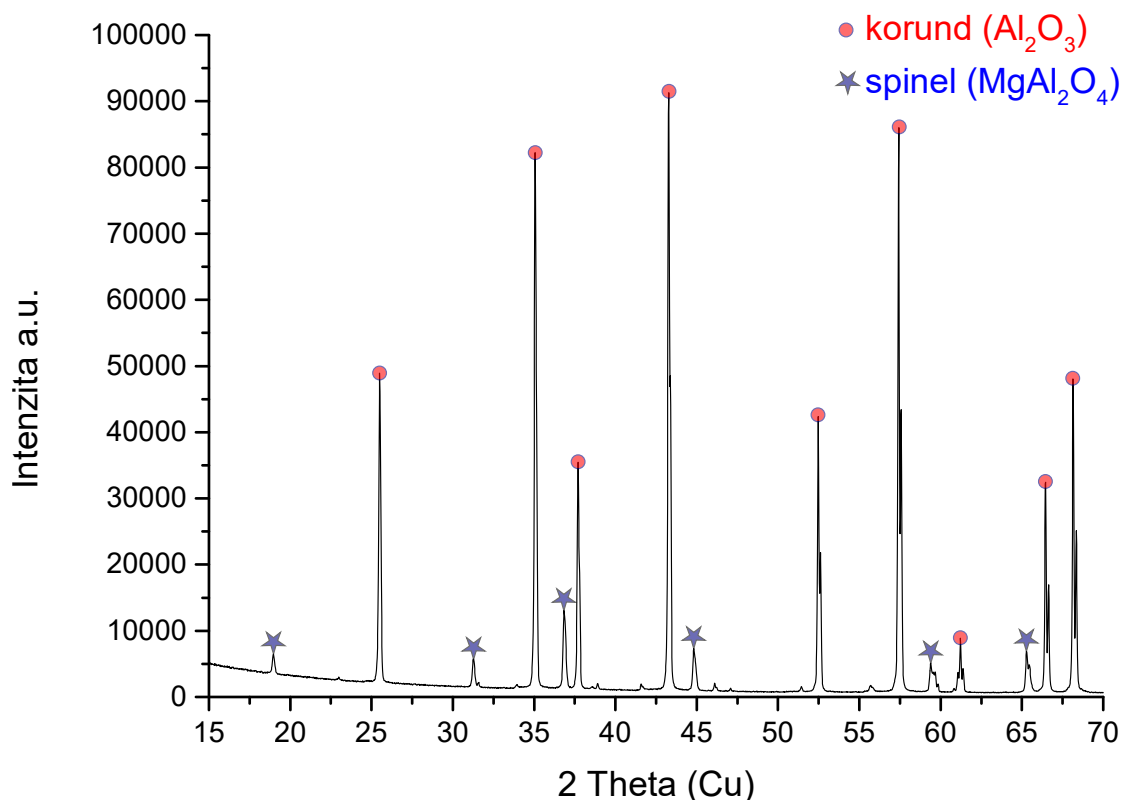


Obr. 5.15: Závislost dosaženého poměru Mg/Al na narůstajícím thresholdu.

Směrem do středu analyzovaných objektů se sledovaný poměr blížil k hodnotě 0,5. Tato hodnota korespondovala se stechiometrickým poměrem MAS (1:2) a mohl tak být ověřen původ objektů. XRD⁴ analýza vzorku SP3 (obrázek 5.16) rovněž potvrdila přítomnost spinelu.

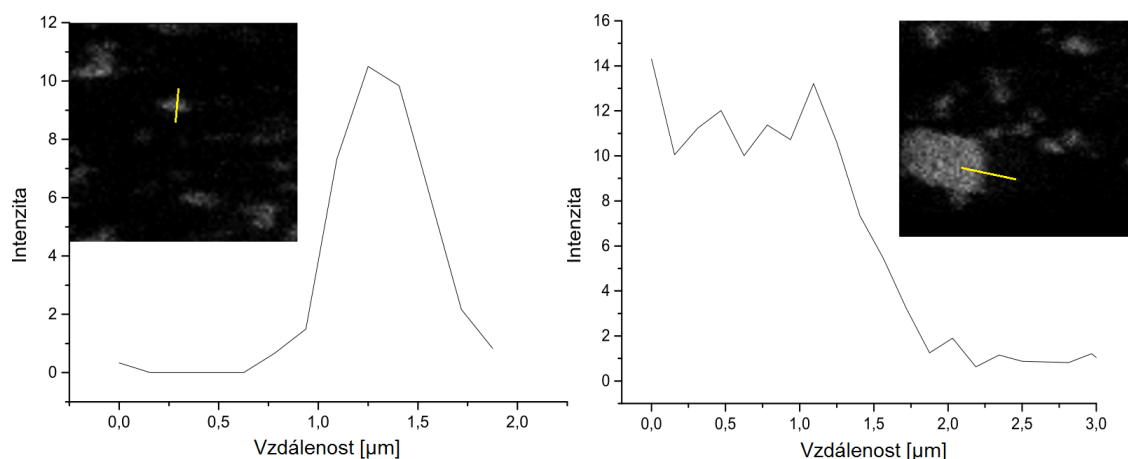
Kalibrační standart dále umožnil přepočítání poměrů Mg/Al na poměr koncentrací a objemového zastoupení. Tyto hodnoty byly ale zatíženy chybou diskutovanou v tabulce 5.3 a pro svou nepřesnost nejsou v práci uvedeny. Naplánovaná měření vzorků by měla chybu eliminovat. Popsaná kvantitativní analýza by poté vedla k získání dostatečně přesných výsledků.

⁴X-ray Diffraction



Obr. 5.16: XDR difraktogram vzorku SP3 obsahuje charakteristické píky fází Al_2O_3 a spinelu MgAl_2O_4 .

Vzhledem ke grafu na obrázku 5.15 bylo hledaného poměru dosaženo až dostatečným posunutím hranice objektů směrem do jejich středu. Přejít mezi okolím materiálem a spinelem nebyl tedy dostatečně ostrý. Tohle rozmazání hranice bylo možné pozorovat již na prvním výstupu z měření (obrázek 5.11). Tento efekt se nejvýrazněji projevil u vzorku SP3 s nejvyšším obsahem MgO. Signál hořčíku pocházel z celého prostoru a koncentroval se v okolí spinelu. Příčinou by mohl být proces rozpouštění. Neostrost hranice ale často souvisí s laterálním rozlišením měřící aparatury (podsekce 3.3.3). Hypotéza rozpouštění byla ověřena pomocí softwaru FIJI. Obrázek 5.17 ukazuje profily dvou oblastí v rovině xy . Levý z grafů reprezentuje klasický přechodový náběh, pro který lze rozhraní uvažovat jako ostré (cca 200 nm). V druhém případě je přechod mnohem pozvolnější. Byl pozorován v okolí největšího z objektů. Délku téměř jednoho mikrometru již nelze připsat laterálnímu rozlišení. Hypotézu rozpouštění proto v prvním přiblížení nelze zamítnout. Další připravované analýzy tohoto jevu by mohly v budoucnu vést k pochopení procesu vytvoření fáze MAS a difúzních jevů s tím spojených.



Obr. 5.17: Profily intenzit na rozhraní fáze MAS. Ostrý přechod pozorovaný pro malý objekt (vlevo) a pozvolný přechod pro mnohem větší objekt (vpravo), naměřené v programu FIJI.

5.3.3 Shrnutí

Řešeným problémem byla komplexní analýza vzorků keramiky s cílem popsání vnitřní struktury. Provedená měření metodou SIMS odhalila v objemu vzorků výskyt objektů s vysokým obsahem hořčíku. Pozorovaný signál měl vzhledem k procesu sinterování odpovídat fázi MAS. Pro ověření tohoto předpokladu bylo opět využito datového výstupu z měření. Načtení formátu BIF6 do prostředí programovacího jazyka MATLAB otevřelo široké možnosti kvantitativní analýzy a zpracování měřeného signálu. Vyvinutím sofistikovaným metod bylo dosaženo nejen potvrzení vzniku fáze MAS, ale také korekce vzájemného posuvu vrstev. Proces analýzy výstupních dat rovněž vedl k odhalení práce přístroje při vysokém detekovaném signálu. Byly také nastíněny možnosti, které v budoucnu povedou ke zpřesnění kvalitativní analýzy. V samotném závěru byla diskutována neostrost hranice měřených objektů (spinelu). Délka náběhové hrany u objemnějších fází by mohla poukazovat na jev rozpouštění.

6 ZÁVĚR

Cílem bakalářská práce bylo ověřit možnosti analýzy pokročilých materiálů metodou SIMS. Zvláštní pozornost byla věnována především zpracování datového výstupu z měření. Na zvoleném vzorku keramického materiálu bylo na základě provedené analýzy určeno prostorové rozložení prvků. Měření mělo krom chemické analýzy hlavně pomoci k optimalizaci podmínek pro další analýzy keramických vzorků, čehož bylo rovněž dosaženo. Pro studium Si precipitátů bylo využito možnosti extrakce měření ve formě dat. Navržené metody umožnily objekty lokalizovat a popsat jejich geometrické parametry. Výsledkem bylo odhalení typu difúze pravděpodobně realizované při procesu utvoření Si precipitátů. Získaných zkušeností z obou provedených analýz bylo nakonec využito v poslední části práce. Jejím cílem bylo ověření formace fáze MAS (MgAl_2O_4) ve vzorcích keramiky s různou koncentrací počátečních prášků. Celá analýza byla provedena pomocí dat získaných z hloubkového měření. Vypočtený poměr celkových intenzit Mg a Al z pozorovaných objektů vedl k potvrzení předpokladu. Potenciál datového výstupu byl rovněž využit pro korekci vzájemného posuvu vrstev. Během vyhodnocování byly také odhaleny a popsány jevy spojené z kvantitativní analýzou. Další analýza objektů vedla v závěru k vynešení hypotézy o rozpouštění hranic spinelu, která bude dále předmětem zkoumání.

LITERATURA

- [1] Van de Heide, P.: *Secondary Ion Mass Spectrometry: An Introduction to Principles and Practices*. John Wiley & Sons, 2014, ISBN 978-1-118-48048-9, 384 s.
- [2] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.: *Principles of instrumental analysis*. Thomson Brooks/Cole, třetí vydání, 2007, ISBN 9784833702829.
- [3] Frank L, K. J.: *Metody analýzy povrchů, iontové, sondové a speciální metody*, ročník 490. Praha: Academia, 2002, ISBN 80-200-0594-3, 147–201 s.
- [4] Bábor, P.: *Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů v analýze povrchů a tenkých vrstev*. Dizertační práce, Vysoké učení technické Brno, 2005.
- [5] EAG Inc.: *SIMS Tutorial: Theory - EAG Laboratories*. 2017, [online, cit. 20.4.2017].
URL <http://www.eag.com/sims-tutorial-theory/>
- [6] Cotter, R. J.: *Time-of-Flight Mass Spectrometry*, ročník 549. Washington, DC: American Chemical Society, 1994, ISBN 0-8412-2771-3, 16–48 s.
- [7] ION-TOF GmbH: *IONTOF: TOF-SIMS*. 2017, [online, cit. 20.4.2017].
URL <https://www.iontof.com/tof-sims-5-features.html>
- [8] The MathWorks, Inc.: *MATLAB Answers*. 2017, [online, cit. 20.4.2017].
URL <https://www.mathworks.com/matlabcentral/answers/>
- [9] NIST: *2-Propanol*. 2017, [online, cit. 7.5.2017].
URL <http://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C67630&Mask=200#Mass-Spec>
- [10] Salamon, D.: Advanced Ceramics. In *Advanced Ceramics for Dentistry*, Elsevier, 2014, ISBN 9780123946195, s. 103–122, doi:10.1016/B978-0-12-394619-5.00006-7.
- [11] Sigmund, W. M.; Bell, N. S.; Bergström, L.: Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, ročník 83, č. 7, 2000: s. 1557–1574, ISSN 00027820, doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01432.x.
- [12] Upadhyaya, G.: Some issues in sintering science and technology. *Materials chemistry and physics*, ročník 67, č. 1, 2001: s. 1–5, ISSN 02540584, doi: 10.1016/S0254-0584(00)00411-9.

- [13] Kuang, X.; Carotenuto, G.; Nicolais, L.: A review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures. *Advanced Performance Materials*, ročník 4, č. 3, 1997: s. 257–274, ISSN 09291881, doi:10.1023/A:1008621020555.
- [14] Dobšák, P.: *Studium slinování nanoočásticových keramických materiálů*. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, 2010.
- [15] Callister, W. D.; Rethwisch, D. G.: *Fundamentals of materials science and engineering*. Hoboken, N.J.: Wiley, Čtvrté vydání, 2012, ISBN 9781118061602.
- [16] Barshick, C.; Duckworth, D.; Smith, D.: *Inorganic mass spectrometry*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000, ISBN 9780824702434.
- [17] Fielitz, P.; Borchardt, G.; Schmücker, M.; aj.: Measurement of oxygen grain boundary diffusion in mullite ceramics by SIMS depth profiling. *Applied surface science*, ročník 203, 2003: s. 639–643, ISSN 01694332, doi:10.1016/S0169-4332(02)00641-4.
- [18] De Souza, R. A.; Martin, M.: Secondary ion mass spectrometry (SIMS)—a powerful tool for studying mass transport over various length scales. *physica status solidi (c)*, ročník 4, č. 6, 2007: s. 1785–1801, ISSN 16101634, doi:10.1002/pssc.200675227.
- [19] Wikipedia: the free encyclopedia: *List of semiconductor materials*. 2017, [online, cit.20.4.2017].
URL https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_semiconductor_materials
- [20] Sui, T.; Song, B.; Dluhos, J.; aj.: Nanoscale chemical mapping of Li-ion battery cathode material by FIB-SEM and TOF-SIMS multi-modal microscopy. *Nano Energy*, ročník 17, 2015: s. 254–260, ISSN 22112855, doi:10.1016/j.nanoen.2015.08.013.
- [21] Kang, H.; Lao, J.; Li, Z.; aj.: Reconstruction of GaAs/AlAs superlattice multilayer structure by quantification of AES and SIMS sputter depth profiles. *Applied Surface Science*, ročník 388, 2016: s. 584–588, ISSN 01694332, doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.201.
- [22] Lee, J. C.; Won, J.; Chung, Y.; aj.: Investigations of semiconductor devices using SIMS; diffusion, contamination, process control. *Applied Surface Science*, ročník 255, č. 4, 2008: s. 1395–1399, ISSN 01694332, doi:10.1016/j.apsusc.2008.06.129.

- [23] Salamon, D.; Shen, Z.: Pressure-less spark plasma sintering of alumina. *Materials Science and Engineering: A*, ročník 475, č. 1, 2008: s. 105–107, ISSN 09215093, doi:10.1016/j.msea.2007.01.162.
- [24] Guo, Z.; Sha, W.: Quantification of precipitate fraction in Al–Si–Cu alloys. *Materials Science and Engineering: A*, ročník 392, č. 1, 2005: s. 449–452, ISSN 09215093, doi:10.1016/j.msea.2004.09.020.
- [25] Karlovský, J.: *Analýza bipolárních tranzistorů s izolovaým hradlem*. Diplomová práce, Vysoké učení technické Brno, 2016.
- [26] Vengrenovich, R.; Ivanskii, B.; Moskalyuk, A.; aj.: Mass transfer between clusters under Ostwald’s ripening. In *Mass Transfer-Advanced Aspects*, InTech, 2011, ISBN 9789533076362, doi:10.5772/23351.
- [27] Legros, M.; Dehm, G.; Arzt, E.; aj.: Observation of giant diffusivity along dislocation cores. *Science*, ročník 319, č. 5870, 2008: s. 1646–1649, doi:10.1126/science.1151771.
- [28] Ganesh, I.: A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications. *International Materials Reviews*, ročník 58, č. 2, 2013: s. 63–112, ISSN 09506608, doi:10.1179/1743280412Y.0000000001.

7 PŘÍLOHY

7.1 CD

- Kód skriptu pro výpočet parametru L
- Kód skriptu pro korekci zkosení
- Kód skriptu pro výpočet poměru Mg/Al